PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

No. 9. 1. Mai 1926. 27. Jahrgang.

Redaktionsschluß für No. 11 am 10. Mai 1926.

INHALT:

Originalmitteilungen:

F. Zwicky, Zur Theorie der spezifischen Wärme von Lösungen. S. 271.

C. Heinrich, Temperaturbestimmung einer Azetylenflamme. S. 287.

D. Damianos, Kann ein frei ausgespannter Bleidraht glühen? S. 289.

B. Kracke, Notiz zur hypothetischen Emanation des Kaliums. S. 290.

G. Hoffmann, Über den Streueffekt der γ-Strahlen in Wasser und den Ursprung der durchdringenden Strahlung im Meeresniveau. S. 291.

Besprechungen:

W. Eitel, Physikalisch-chemische Mineralogie und Petrologie. S. 297.

E. Strömgren, Die Hauptprobleme der modernen Astronomie. S. 298.

Vorlesungsverzeichnis f. das Sommersemester 1926. S. 298.

Personalien. S. 298.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zur Theorie der spezifischen Wärme von Lösungen[1]).

Von F. Zwicky.

(Mit Tafel III.)

§ 1. Einleitung.

Mit dem Problem der spezifischen Wärme (sp. W.) hat sich die Theorie bis jetzt nur im Falle von Gasen und festen Körpern mit Erfolg beschäftigt. Dagegen ist eine auf Molekularvorstellungen gegründete Erklärung derselben bei Flüssigkeiten wohl kaum versucht worden. Dies ist auch nicht etwa die Absicht der vorliegenden Arbeit. Diese beschränkt sich vielmehr darauf, die Änderungen, welche die sp. W. einer Flüssigkeit beim Lösen irgendeiner Substanz in derselben erfährt, theoretisch zu erfassen. Es zeigt sich, daß diese Aufgabe bedeutend einfacher ist, als die Berechnung der Wärmekapazität des reinen Lösungsmittels selbst aus molekularen Daten. Weiter beschäftigen wir uns hier nur mit wäßrigen Lösungen mäßiger Konzentration. (Es wird sich zeigen, daß die Überlegungen für Lösungen bis einige Mol im Liter gültig sind.) Doch ist die angewendete Schlußweise ohne weiteres auf beliebige Lösungen übertragbar.

Bekanntlich ist die Frage nach der sp. W. eines Stücks Materie eng verknüpft mit der Zahl der in demselben enthaltenen Moleküle oder Atome (d. h. deren Freiheitsgraden). Es ist daher vorteilhaft, alle Größen auf ein Mol Substanz zu beziehen. In unserem Falle werden wir uns also immer mit einem Mol Lösung beschäftigen. Haben wir n-Mole Substanz gelöst in n_0-Molen Wasser, so sei danach

$$n + n_0 = 1. \quad (1)$$

Ist C die sp. W. dieses Mols (z. B. bei konstantem Druck), ebenso C_0 diejenige eines Mols reinen Wassers, so stellen wir uns als Aufgabe die Bestimmung von C, falls C_0 als bekannt vorausgesetzt wird. Es seien zuerst kurz die verschiedenen Punkte erläutert, die zur Lösung dieses Problems in Betracht gezogen werden müssen.

a) Ein Mol der genannten Lösung wird im allgemeinen nicht die gleiche Anzahl von Freiheitsgraden aufweisen, wie ein Mol Wasser, was Anlaß gibt zu einer Änderung der sp. W. im Vergleich zum letzteren. Es wird also, entsprechend den Prinzipien der statistischen Mechanik,

$$C = n_0 C_0 + nN\lambda \frac{k}{2} + \cdots \quad (2)$$

$$N = 6{,}06 \cdot 10^{23} \qquad k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}\ \text{erg} \qquad Nk = R \text{ (Gaskonstante).}$$

λ bedeutet die Zahl der Freiheitsgrade, die einem Molekül der zu lösenden Substanz in der Lösung zukommt. λ ist in bestimmter Weise von der Konstitution der Partikeln abhängig. Seine Berechnung bietet in unserem Falle keine wesentlichen Schwierigkeiten. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, daß man, mit Berücksichtigung dieses ersten Effekts allein, im Falle von nichtionogenen Lösungen vollkommen zum Ziel gelangt[1]). Bei ionogenen Lösungen kommen aber

1) Eine vorläufige Mitteilung ist erschienen in Physik. Zeitschr. **26**, 664, 1925.

1) In diesem Zusammenhang werden wir im folgenden den Ausdruck „ideale Lösung" benutzen. Darunter verstehen wir eine solche, bei der erstens die gelösten Teilchen untereinander keine Wirkungen ausüben, die zur sp. W. beitragen; zweitens sollen dieselben auch die sp. W. des Lösungsmittels selbst nicht beeinflussen.

noch Glieder hinzu, die in ganz anderen Effekten ihren Ursprung haben. Sie sind in (2) durch die Punkte angedeutet. Daß bei den Elektrolyten die Verhältnisse viel komplizierter liegen, ist in der Tat sofort daraus ersichtlich, daß das Experiment für solche im allgemeinen

$$C < n_0 C_0$$

liefert. Wir sind also vor die merkwürdige Tatsache gestellt, daß der positive Beitrag $\frac{n}{2} N k \lambda$ nicht nur kompensiert wird, sondern daß sich für ein Mol Lösung sogar eine kleinere sp. W. ergibt, als diejenige des in ihr enthaltenen Wassers.

b) Da nichtionogene Lösungen, wie erwähnt, ideale Eigenschaften zeigen, werden wir das außerordentliche Verhalten der ionogenen Lösungen wohl dem Auftreten von elektrischen Ladungen in denselben zuzuschreiben haben. In der Tat ist sofort ersichtlich, daß durch die elektrischen Kräfte, die ein Ion auf das Wasser ausübt, der thermodynamische Zustand des letzteren in der Umgebung des Ions beträchtlich geändert sein wird. Wir haben also die sp. W. von Wasser zu studieren für den Fall, daß dieses unter dem Einfluß starker inhomogener elektrischer Felder steht. Dieser Einfluß macht sich in verschiedener Weise geltend. Einmal weist die Umgebung des Ions elektrische Polarisation auf. Mit Erhöhung der Temperatur wird dieselbe allmählich vernichtet. Wie weiter unten streng bewiesen wird, ergibt sich daraus eine schwache Erniedrigung der sp. W. Dieser Ausfall genügt aber bei weitem nicht, um die extrem kleinen experimentellen Werte zu erklären. Nun müssen wir aber weiter in Betracht ziehen, daß die Inhomogenität des Feldes das Auftreten außerordentlich großer Drucke (bis 50000 Atm.) in der Nachbarschaft des Ions zur Folge hat. Da die sp. W. des Wassers durch Anwendung hoher Kompression vermindert wird, kommen wir auf die Vermutung, hier den gewünschten Effekt zur Erklärung der kleinen Wärmekapazität von Elektrolyten gefunden zu haben. Diese Vermutung wird tatsächlich durch die exakte rechnerische Ausführung aufs beste bestätigt.

c) Die unter b) besprochenen zwei Effekte erschöpfen aber noch nicht vollständig die von den Ladungen der Ionen ausgehenden Wirkungen. Aus den Vorstellungen, die sich in letzter Zeit zur Erklärung der sogenannten Aktivitätskoeffizienten gebildet haben, wissen wir, daß um jedes Ion herum eine Raumladung entgegengesetzten Vorzeichens vorhanden ist (Ionenatmosphäre). Die dieser Verteilung der Ladungen innewohnende Energie kann mit Hilfe des Boltzmannschen Prinzips berechnet werden. Sie ist der Quadratwurzel aus der Konzentration proportional[1]). Ganz entsprechend der Vernichtung der elektrischen Polarisation des Wassers, muß bei Erhöhung der Temperatur auch die Ionenatmosphäre verschwinden und damit die ihr entsprechende negative elektrische Energie. Der positive Beitrag zur sp. W., der daraus resultiert, wird in § 4 berechnet. Es zeigt sich, daß er gegenüber den anderen Effekten seiner Kleinheit wegen nicht in Betracht gezogen zu werden braucht. Für sehr kleine Konzentrationen geht er übrigens proportional $n^{3/2}$ und verschwindet deshalb viel rascher als die vorher genannten, im wesentlichen linear von n abhängigen Bestandteile[2]).

d) Als weitere Einwirkung auf die sp. W. ist das eventuelle Auftreten von Hydratation in Betracht zu ziehen. Aus dem Vergleich der in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen mit der Erfahrung kann darauf geschlossen werden, wieviel Energie bei Erhöhung der Temperatur einer Lösung darauf verwendet werden muß, um chemische Komplexe, d. h. Hydrate, bestehend aus Verbindungen von Wassermolekülen und Ionen, zu schmelzen. Dieser Betrag kann in bestimmten abnormalen Fällen sogar so groß werden, daß er die starke Erniedrigung der sp. W. durch die Effekte b) vollständig kompensiert. Einige Angaben darüber folgen in § 7.

§ 2. Die spezifische Wärme von nichtionogenen Lösungen.

Wir wollen hier für einige in Wasser lösliche Substanzen die sp. W. C pro Mol berechnen, die ihnen in der Lösung zukommt. Dabei machen wir die Voraussetzung, daß die sp. W. des Wassers in der Lösung gleich ist derjenigen des reinen Wassers. Wir werden sehen, daß wir auf diese Weise Werte von C erhalten, die nahe übereinstimmen mit der, auch pro Mol gerechneten, sp. W. der Substanz im festen Zustand.

Beispiel: Eine 5,2 proz. Lösung von Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$ (Molgew. 180) hat pro Gramm gerechnet die sp. W. $c = 0{,}964$ cal. In 1 g Lösung haben wir $0{,}052 : 180 = 29 \cdot 10^{-5}$ Mole

1) S. R. Milner, Phil. Mag. **23**, 551, 1912 u. **25**, 743, 1913; P. Debye u. E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923.

2) Um uns kurz ausdrücken zu können, wollen wir alle Effekte, die schon ein einzelnes Ion in Lösung ausüben würde, als solche „erster Art" bezeichnen. Wirkungen aber, die von dem gleichzeitigen Vorhandensein mehrerer Ionen abhängen, seien durch den Ausdruck „von zweiter Art" charakterisiert. Die unter a) besprochene Änderung der Zahl der Freiheitsgrade liefert einen Effekt erster Art, der Aufbau der Ionenatmosphäre hingegen einen reinen Effekt „zweiter Art".

Zucker und 0,948 gr Wasser. Den $29 \cdot 10^{-5}$ Molen Zucker kommt der Anteil

$$0{,}964 - 0{,}948 = 0{,}016 \text{ cal}$$

an der sp. W. der Lösung zu. Einem ganzen Mol Zucker haben wir also im gelösten Zustande eine sp. W. $C_L = 55{,}2$ cal/Mol zuzuschreiben. Die experimentell für den festen Zustand bestimmte Größe ist $C_F = 51{,}7$ cal/Mol. Wir geben in Tabelle I einige Zahlen, die aus den wenigen vorhandenen Messungen (Landolt-Börnstein) auf gleiche Weise berechnet sind.

Tabelle I.

$t \sim 20^0$	Traubenzucker $C_6H_{12}O_6$	Milchzucker $C_{12}H_{22}O_{11}$	Harnstoff CN_2H_4O	Glyzerin $C_3H_8O_3$	Weinsäure[1]) $C_4H_6O_6$
C_L	55,2	104,5	24,8	56,0	67
C_F	51,7	98,5	19,3	53,0[2])	62
Diff.	+ 3,5	+ 6,0	+ 5,5	+ 3,0	+ 5

Die angegebene Überschlagrechnung zeigt uns, daß nichtionogene Lösungen sich nahezu ideal verhalten. Es ist

$$C = n_0 C_0 + \Delta,$$

wobei Δ in jedem Falle positiv ist, im Gegensatz zu Elektrolyten. Ja es gilt sogar ungefähr die Beziehung

$$\Delta = nC_L \sim nC_F.$$

Die kleinen Differenzen zwischen C_L und C_F rühren natürlich davon her, daß die Verhältnisse an der Oberfläche der Moleküle in der Lösung gegenüber dem festen Zustand geändert sind. Könnte man die Differenz von ca. 6 cal/Mol als reell ansehen, so wäre dieselbe etwa so zu interpretieren, daß das Molekül in der Lösung drei Rotationsfreiheitsgrade gewonnen hat, die in Verbindung mit der dazu gehörigen potentiellen Energie gerade 6 cal/Mol liefern. Die gleiche Differenz würde auch mit Bezug auf den Unterschied der sp. W. von festem und flüssigem Zustand eine Rolle spielen. Nach dieser Auffassung wäre dann der innere Bau des Moleküls in Lösung nicht wesentlich verschieden von demjenigen im festen Körper, insoweit die Festigkeit der Bindungen (auftretende Schwingungsfreiheitsgrade) sich in der sp. W. wirklich kundtut.

Aus den obigen Überlegungen ziehen wir folgenden Schluß. Wenn man die Ionen durch ungeladene Teilchen von derselben Form ersetzen könnte, würde man die sp. W. der Lösung, unter Berücksichtigung der Änderung der Zahl der Freiheitsgrade allein, berechnen können, wie sie durch Gl. (2) ohne weitere Zusatzglieder gegeben ist. Im Falle z. B. n Mole KCl in n_0 Molen Wasser (im Verhältnis gegeben durch Gl. (1) gelöst sind, hätten wir

$$C = n_0 C_0 + 12 nR/2.$$

Dabei haben wir für jeden Freiheitsgrad mit dem vollen Betrag $RT/2$ an potentieller Energie gerechnet, was wahrscheinlich für Teilchen in Lösung infolge der starken dieselben umgebenden Felder gerechtfertigt ist. Übrigens werden wir sehen, daß dieser eventuell diskutable Betrag von 6 cal pro Mol gegenüber dem im folgenden zu besprechenden Druckeffekte von geringer Bedeutung ist.

§ 3. Allgemeine Herleitung des Ausdrucks für die spezifische Wärme bei Elektrolyten.

Um die sp. W. für eine beliebige Lösung zu berechnen, bedienen wir uns des folgenden Gedankenexperiments. Dieses hat den Zweck, die freie Energie (F) der Lösung, ausgehend von derjenigen (F_0) einer „idealen" nichtionogenen Lösung (siehe § 2) zu bestimmen. Gelingt das, so folgt nachher die sp. W. durch Differentiation. Es ist dann nämlich die Energie der Lösung

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v \qquad (3)$$

und

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_v. \qquad (4)$$

Die Bestimmung von F, ausgehend von F_0, kann etwa in folgenden Schritten geschehen. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Temperatur konstant bleibt, so daß alle zugeführten Arbeitsbeträge direkt die Änderung der freien Energie angeben. Denn es ist

$$F = U - TS \qquad (S = \text{Entropie})$$
$$dF = dU - TdS - SdT$$

oder für $T = \text{const.}$

$$dF = dU - dQ = dA. \qquad (5)$$

Der erste Schritt ist der, daß wir uns die Ionenatmosphäre vernichtet denken, indem wir zu einer vollkommen regellosen Verteilung der Ionen übergehen. Dazu ist ein Arbeitsbetrag A_1 nötig, den wir gleich der negativ genommenen Energie der Ionenatmosphäre zu setzen haben. (Es wird der von P. Debye[1]) angegebene Ausdruck U_e benutzt.) Dabei soll an der Lösung sonst nichts geändert worden sein, was zu einer

1) Ist angeführt als ein Beispiel dafür, daß auch sehr schwache Elektrolyte sich mit Bezug auf die sp. W. angenähert ideal verhalten.

2) flüssig.

1) P. Debye u. E. Hückel, l. c. Gl. (16) u. Gl. (23).

Änderung der freien Energie Anlaß geben könnte. Mit diesem ersten Schritt ist dann der von der gegenseitigen Einwirkung der Ionen herrührende Betrag erledigt, und wir haben uns nur noch mit den von den Ionen auf das Wasser ausgeübten Wirkungen zu beschäftigen. Unter diesen betrachten wir zuerst die elektrische Polarisation des Wassers um das Ion herum. Mit dem zweiten Schritt denken wir uns die Polarisation vernichtet. Der von derselben erzeugte Überdruck ist dabei aufrecht zu erhalten, ebenso eventuell Hydratation des Ions. Zu dem genannten Prozeß sei der Arbeitsbetrag A_2 aufzuwenden. Drittens wird der Überdruck im Wasser aufgehoben. Dabei findet eine Expansion statt, wozu wir eine weitere Arbeit A_3, die gleich ist der negativen isothermen Kompressionsarbeit, zu leisten haben. Endlich werde auch noch etwaige vorhandene Hydratation zerstört, wozu A_4 aufzuwenden sei. Nach Ausführung dieser vier Prozesse sind wir dann bei einer Lösung (F_0) angelangt, welche sich gleich der in § 2 beschriebenen „ideal" verhält und deren sp. W. nach der dort gegebenen Regel direkt berechnet werden kann. Wir haben nach (5) die Gleichung

$$F + \sum_1^4 A_i = F_0$$

oder nach (4)

$$C_v = -T\left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2}\right)_v + T\sum_{i=1}^{4}\left(\frac{\partial^2 A_i}{\partial T^2}\right)_v.$$

Dabei ist das erste Glied gleich der sp. W. der neutralen Lösung (Ionen entladen), also nach § 2 gleich

$$-T\left(\frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2}\right)_v = n_0 C_0 + n\lambda R,$$

wobei λ angibt, wie viele Freiheitsgrade einem Molekül im gelösten Zustande zuzuschreiben sind.

Es erweist sich weiter als vorteilhaft, den von der Kompression herrührenden Anteil zur sp. W. direkt zu berechnen. Es ist nämlich $T\frac{\partial^2 A_3}{\partial T^2}$ nichts anderes als die für die gesamte Lösung genommene Differenz der sp. W. des Wassers unter dem erhöhten Druck (C_0' cal/Mol), gegenüber derjenigen bei Atmosphärendruck (C_0 cal/Mol). Da diese Differenz rechnerisch aus den vorhandenen experimentellen Daten über Druck- und Temperaturabhängigkeit des spez. Volumens zu entnehmen ist, können wir schreiben

$$T\left(\frac{\partial^2 A_3}{\partial T^2}\right)_v = \int_V (C_0' - C_0)\frac{\varrho}{M}\,dV$$

ϱ = Dichte des Wassers, M = Molekulargewicht. Die Integration ist dabei über das in der Lösung enthaltene Wasser zu erstrecken. Als allgemeinen Ausdruck finden wir somit pro Mol Lösung

$$C = n_0 C_0 + n\lambda R + \int_V [C_0' - C_0]\frac{\varrho}{M}\,dV + T\left[\frac{\partial^2 A_1}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 A_2}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 A_4}{\partial T^2}\right]_v. \qquad (6)$$

In den folgenden Abschnitten wird jedes der auftretenden Glieder einzeln zu behandeln sein. Den von der Hydratation herrührenden Anteil werden wir allerdings nicht theoretisch ableiten können. Er ergeben sich aber für ihn aus dem Vergleich der Theorie mit der Erfahrung exakte Aussagen.

§ 4. Die Wirkung der elektrischen Polarisation und der Ionenatmosphäre.

a) Elektrische Polarisation. Wäre etwa die Annahme zulässig, daß bis in die unmittelbare Nähe des Ions mit der gewöhnlichen Dielektrizitätskonstanten D gerechnet werden darf, so hätte man sich folgendermaßen zu überlegen. Zur Entladung einer Kugel (Ion) von der Ladung $\nu\varepsilon$ und dem Radius a ist die Arbeit

$$-\frac{\nu^2\varepsilon^2}{2aD} \qquad (7)$$

zu leisten. Dieser Betrag wäre gleich unserer Größe A_2 zu setzen. Nun wissen wir aber, daß bei den riesigen Feldstärken um ein Ion herum Sättigungseffekte zu erwarten sind und deshalb nicht einfach mit konstantem D gerechnet werden darf. Der richtige Weg wäre nun, die Polarisation in Funktion der Feldstärke (d. h. des Abstands vom Ion) statistisch im Sinne der Langevinschen Theorie zu berechnen, da wir bekanntlich die Wassermoleküle als Träger von festen elektrischen Dipolen[1]) zu betrachten haben. So schön sich aber diese Theorie für Dämpfe, sowie gewisse nicht zu stark assoziierende Flüssigkeiten durchführen läßt, zu so verfehlten Resultaten führt sie bei zu starker Assoziation. Dies ist auch der Fall bei Wasser[2]). Der Ausdruck Molekularrefraktion mal T, d. h. $\frac{D-1}{D+2}\frac{M}{\varrho}T$, zeigt nicht die geforderte lineare, sondern eine kompliziertere Abhängigkeit von der Temperatur.

Daß Assoziation im Wasser eine außerordentlich große Rolle spielen muß, ersehen wir sofort aus folgender Überlegung. Aus Messungen der Dielektrizitätskonstanten des Wasserdampfes folgt für H_2O-Molekül ein Dipolmoment[3])

$$\mu = 1{,}87 \cdot 10^{-18}\ \text{es}.$$

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **13**, 97, 1912.
2) Für Wasser liegen ganz neue Messungen vor von L. Kockel, Ann. d. Phys. **77**, 417, 1925.
3) M. Jona, Physik. Zeitschr. **20**, 19, 1919.

Wir können, einer Überlegung von Weiß[1]) folgend, zeigen, daß flüssiges Wasser in einem Zustand elektrischer Sättigung sein müßte, falls es aus Einzelmolekülen bestünde, die das Jonasche Dipolmoment tragen. Wirkt nämlich im Innern einer Substanz das Feld

$$\mathfrak{E} + \alpha \mathfrak{P}$$

auf einen elektrischen bzw. magnetischen Dipol (wobei $\mathfrak{E}$ die gewöhnliche Feldstärke, $\mathfrak{P} = x\mathfrak{E}$ die Polarisation und α die Konstante des sogenannten „molekularen" Feldes bedeutet), so zeigt Weiß, daß eine kritische Temperatur Θ (Curiepunkt) in folgendem Sinne existiert. Unterhalb Θ ist auch im Falle $\mathfrak{E} = 0$ eine spontane elektrische bzw. magnetische Polarisation vorhanden. Die Substanz zeigt Sättigungserscheinungen. Im magnetischen Falle ist die Bedeutung der Konstanten α des molekularen Feldes noch umstritten. Im elektrischen Falle ist sie nach Lorentz für isotrope Medien

$$\alpha = \frac{4\pi}{3}.$$

Für die kritische Temperatur leitet Weiß folgende Beziehung ab

$$\Theta = \frac{N_0 \alpha \mu^2}{3k},$$

wobei N_0 die Zahl der Dipole im cm^3 bedeutet. Setzen wir also bei Wasser $N_0 = 0{,}337 \cdot 10^{23}$ und $\mu = 1{,}87 \cdot 10^{-18}$ es., so wird

$$\Theta \sim 1200^0 \text{ abs.}$$

Wasser bei Zimmertemperatur müßte elektrisch vollkommen gesättigt sein[2]). Davon ist nun aber keine Spur vorhanden, woraus wir schließen, daß das Zustandekommen der Sättigung verhindert wird durch Bildung von polymerisierten Komplexen, die keine oder nur sehr kleine Dipole tragen. Damit Θ unter den Gefrierpunkt fällt (d. h. $\Theta < 273^0$ abs.), ist es nötig, daß

$$\bar{\mu} < 9 \cdot 10^{-19} \text{ es.,} \tag{8}$$

wobei $\bar{\mu}$ den Mittelwert der Dipolkonstanten, genommen über alle einzelnen H_2O-Moleküle und Komplexe bedeutet. Dieser Mittelwert ist es, welcher bei unseren Betrachtungen die Hauptrolle spielt. In der Tat wird sich ergeben, daß mit der Wahl

$$\bar{\mu} = 5 \cdot 10^{-19} \text{ es.}$$

die experimentellen Ergebnisse sich sehr schön darstellen lassen. Dabei bleiben wir also mit der Ungleichung (8) in bester Übereinstimmung.

Im übrigen rechnen wir im folgenden (in Ermangelung einer besseren Theorie) mit der einfachen Annahme, daß das Wasser in der Nähe des Ions infolge der großen auftretenden Feldstärken elektrisch gesättigt ist. Von einem bestimmten kritischen Radius r_k an benutzen wir die gewöhnliche Dielektrizitätskonstante. Die Polarisation zeigt dann als Funktion der Entfernung r vom Zentrum des Ions das in Fig. 1 angedeutete Verhalten.

$|\mathfrak{P}_s| = N_0 \bar{\mu}$ ist die Polarisation im Sättigungsgebiet. Außerhalb r_k ist $|\mathfrak{P}| \sim \frac{1}{r^2}$. Die strichpunktierte Kurve gibt an, wie etwa die Polarisation in Wirklichkeit verlaufen müßte.

Wir schreiben uns nun die absoluten Werte für die dielektrische Verschiebung $|\vartheta|$, die Feldstärke $|\mathfrak{E}| = E$ und die Polarisation $|\mathfrak{P}| = P$ auf, die in der Entfernung r von einem Ion mit der Ladung $\nu\varepsilon$ herrschen.

Für

$$r > r_k, \quad |\vartheta| = \frac{\nu\varepsilon}{r^2}, \quad E = \frac{\nu\varepsilon}{D r^2}, \quad P = \frac{D-1}{4\pi D}\frac{\nu\varepsilon}{r^2},$$

für

$$r < r_k, \quad |\vartheta| = \frac{\nu\varepsilon}{r^2}, \quad E = \frac{\nu\varepsilon}{r^2} - 4\pi N_0 \bar{\mu}, \quad P = N_0 \bar{\mu}. \tag{9}$$

Dabei bestimmt sich r_k aus der Gleichung

$$N_0 \bar{\mu} = \frac{D-1}{4\pi D}\frac{\nu\varepsilon}{r_k^2}. \tag{10}$$

Zur Berechnung der Arbeit A_2 übergehend, sehen wir, daß für unsere Zwecke offenbar nur derjenige Teil von Bedeutung ist, der von den Volumelementen außerhalb der Kugel r_k geliefert wird, denn der Sättigungszustand im Innern der Kugel wird durch Erhöhung der Temperatur nicht geändert. Es ist also

$$A_2 = -\sum_\nu \frac{\nu^2 \varepsilon^2}{2 r_k D} N_\nu$$

und der davon herrührende Anteil zur sp. W.

$$A_2 C = T \frac{\partial^2 A_2}{\partial T^2} = -T \frac{\varepsilon^2}{2} \sum_\nu N_\nu \nu^2 \frac{\partial^2}{\partial T^2}\left(\frac{1}{r_k D}\right), \tag{11}$$

wobei N_ν die in der Lösung enthaltene Zahl von Ionen der Ladung $\nu\varepsilon$ bedeutet. r_k aus Gleichung (10) in (11) eingesetzt und die Differentiation ausgeführt, erhalten wir, mit Berücksichtigung von $D >> 1$

$$A_2 C = 4 (\pi N_0 \mu)^{1/2} T \varepsilon^{3/2} \sum_\nu N_\nu \nu^{3/2} \left[-\frac{4}{2D-1}\left(\frac{dD}{dT}\right)^2 + \frac{d^2 D}{dT^2}\right](2D-1)^{-2}. \tag{12}$$

1) P. Weiß, Journ. de Physique 6, 661, 1907. Die Überlegung betrifft dort die Erklärung der ferromagnetischen Erscheinungen. — 2) Wir haben hier die klassische Behandlungsweise des Problems vorausgesetzt. Anwendung der von W. Pauli, Zeitschr. f. Phys. 6, 319, 1921 angegebenen quantenstatistischen Methode würde qualitativ an obiger Feststellung nichts ändern.

Für die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten benutzen wir folgende Formel[1])

$$D_t = 88{,}2\,[1 - 0{,}004\,58\,t + 0{,}000\,117\,t^2]. \quad (13)$$

Also für $t = 20^0$

$$D = 79{,}7, \quad \frac{dD}{dT} = -0{,}402, \quad \frac{d^2D}{dT^2} = 0{,}0013.$$

Bei dieser Temperatur, $T = 293^0$ abs. wird aus (12)

$$\Delta_2 C = 4{,}77 \cdot 10^{-7} \mu^{1/2} \sum_\nu N_\nu \nu^{3/2} \text{ erg/grad.} \quad (14)$$

b) Ionenatmosphäre. Der von ihr herrührende Effekt ist zweiter Art. D. h. er verschwindet pro Ion gerechnet mit verschwindender Konzentration, während die Effekte erster Art konstant bleiben. Da ihm auch quantitativ, bei höheren Konzentrationen, nur der Charakter einer Korrektur zukommt, schreiben wir uns der Einfachheit halber nur die Gleichungen für den speziellen Fall eines ein-einwertigen Salzes auf. Haben wir im cm³ Lösung N/V positive und ebenso viele negative Ionen, so kommt einem derselben infolge der sich um es bildenden entgegengesetzten Ladungsdichte die Zusatzenergie[2])

$$u = -\frac{\varepsilon^2 \varkappa}{2D}$$

zu. Dabei ist

$$\varkappa = \sqrt{\frac{8\pi N \varepsilon^2}{DkTV}}$$

die reziproke charakteristische Dicke der Ionenatmosphäre. Es folgt somit für die früher definierte Größe A_1

$$A_1 = \frac{N\varepsilon^2 \varkappa}{D}$$

und weiter für den durch dieselbe bewirkte Änderung der sp. W.

$$\Delta_1 C = + T \frac{\partial^2 A_1}{\partial T^2} =$$

$$= TN\varepsilon^2 \sqrt{\frac{8\pi N \varepsilon^2}{kV}} \frac{\partial^2}{\partial T^2} [T^{-1/2} D^{-3/2}].$$

Mit den unter a) angegebenen Werten von D und seinen Ableitungen nach der Temperatur, haben wir bei 20^0

$$\Delta_1 C = N \sqrt{\frac{N}{V}} \cdot 1{,}29 \cdot 10^{-33} \text{ cal/grad},$$

oder pro Ion gerechnet

$$\delta_1 C = \frac{\Delta_1 C}{2N} = 0{,}645 \cdot \left(\frac{N}{V}\right)^{1/2} \cdot 10^{-33} \text{ cal.} \quad (15)$$

1) Nach Landolt-Börnstein. Die neuen Messungen von L. Kockel, l. c. ergaben etwas verschiedene Resultate. Doch fallen die geringen Abweichungen von obigen Werten für unsere Betrachtungen nicht stark ins Gewicht.

2) P. Debye u. E. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923.

§ 5. Die Druckverteilung in der Umgebung eines Ions und deren Einfluß auf die sp. W. der Lösung.

Die H_2O-Moleküle erfahren im inhomogenen Felde eines Ions eine Anziehung in Richtung auf dasselbe. Unsere erste Aufgabe besteht also darin, die auf einen solchen Dipol ausgeübte Kraft zu berechnen. Es ist leicht ersichtlich, daß nicht nur die Inhomogenität des makroskopischen Feldes in Betracht gezogen werden muß, sondern auch der Beitrag, den die umliegenden Dipole zur Inhomogenität des Feldes am Ort eines Moleküls liefern. Der Fall ist genau analog zu dem von der Lorentzschen Kraft $\left(E + \frac{4\pi}{3} P\right)$ her bekannten. Auf einen an der Erzeugung der Polarisation mitbeteiligten Dipol wirkt in einem isotropen Medium bekanntlich nicht das Feld E, sondern $\left(E + \frac{4\pi}{3} P\right)$. Analog erscheint für einen solchen Dipol auch die Inhomogenität des makroskopischen Feldes, infolge der Wirkung der umliegenden Moleküle, verändert. Eine Betrachtung, ähnlich der von Lorentz gegebenen, führt zu folgendem allgemeinen Ausdruck für die $i$te Komponente der Kraftdichte (Kraft auf die Volumeneinheit der polarisierten Materie)[1])

$$\left.\begin{aligned} k_i &= \varrho_e E_i + \frac{\partial E_i}{\partial x_k} P_k + \\ &+ \frac{4\pi}{5}\left[\frac{\partial P_k}{\partial x_k} P_i + \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_k} P_k + \frac{\partial P_k}{\partial x_i} P_k\right)\right]. \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

ϱ_e = wahre Dichte der Elektrizität. Über doppelt auftretende Indizes ist immer zu summieren. Weiter bedeutet

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1 & \text{für } i = k, \\ 0 & \text{„} \quad i \neq k. \end{cases}$$

Benutzen wir die Gleichung

$$4\pi\varrho_e = \operatorname{div} \mathfrak{D} = \frac{\partial}{\partial x_k}[E_k + 4\pi P_k],$$

so wird

$$\left.\begin{aligned} k_i &= \frac{E_i}{4\pi}\frac{\partial E_k}{\partial x_k} + E_i \frac{\partial P_k}{\partial x_k} + P_k \frac{\partial E_i}{\partial x_k} + \\ &+ \frac{4\pi}{5}\left[\frac{\partial P_k}{\partial x_k} P_i + \left(\frac{\partial P_i}{\partial x_k} P_k + \frac{\partial P_k}{\partial x_i} P_k\right)\right]. \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

1) In der Literatur ist dieser Ausdruck, soweit mir bekannt, nirgends angegeben. Ich verdanke es der Freundlichkeit von Herrn Dr. ing. W. Dällenbach, auf denselben aufmerkam gemacht worden zu sein. Herr Dällenbach berichtete über die Ableitung von (16) vor ca. 2 Jahren im Züricher Physikalischen Kolloquium. Er zeigte dabei auch, daß sich die Kraftdichte aus folgendem Tensor ableiten läßt

$$T_{ik} = \frac{1}{4\pi}\left(E_i E_k - \frac{1}{2} E^2 \delta_{ik}\right) + E_i P_k + \frac{4\pi}{5}\left(P_i P_k + \frac{1}{2} P^2 \delta_{ik}\right) \qquad k_i = \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k}.$$

Diesen Ausdruck erhält man aus dem Tensor T_{ik} durch die in der Fußnote angegebene Differentiation.

In unserem Spezialfall haben wir die Berechnung der Kraft für die beiden Gebiete $r > r_k$ und $a < r < r_k$ getrennt durchzuführen.

Setzen wir zuerst voraus, daß die Polarisation eine beliebige Funktion $P(r)$ ist. Dann gelten die Beziehungen [mit $\varrho_e = 0$]

$$P = P(r) \qquad E = \frac{\nu\varepsilon}{r^2} - 4\pi P(r),$$

$$P_i = P(r)\frac{x_i}{r} \qquad E_i = \left[\frac{\varepsilon}{r^2} - 4\pi P(r)\right]\frac{x_i}{r},$$

$$\frac{\partial P_i}{\partial x_k} = \frac{\partial P_k}{\partial x_i} = P'(r)\frac{x_i x_k}{r^2} - P(r)\frac{x_i x_k}{r^3} + \frac{P(r)}{r}\delta_{ik},$$

$$\frac{\partial P_k}{\partial x_k} = P'(r) + 2\frac{P(r)}{r},$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial x_k} = -3\nu\varepsilon\frac{x_i x_k}{r^5} + \frac{\nu\varepsilon}{r^3}\delta_{ik} - $$
$$- 4\pi\left[P'(r)\frac{x_i x_k}{r^2} - P(r)\frac{x_i x_k}{r^3} + \frac{P(r)}{r}\delta_{ik}\right].$$

Setzen wir diese Ausdrücke in (16) ein, so wird

$$k_i = P(r)\cdot\frac{x_i}{r}\left[-2\frac{\nu\varepsilon}{r^3} + \frac{8\pi}{5}\left(\frac{P(r)}{r} - P'(r)\right)\right]$$

oder

$$|k| = P(r)\left[2\frac{\nu\varepsilon}{r^3} + \frac{8\pi}{5}\left(P'(r) - \frac{P(r)}{r}\right)\right]. \tag{18}$$

In unserem Spezialfall ist, bei $r > r_k$

$$P(r) = \frac{D-1}{4\pi D}\cdot\frac{\nu\varepsilon}{r^2}$$

zu setzen. Das liefert nach (18)

$$|k| = \frac{(D-1)(3+2D)}{10\pi D^2}\cdot\frac{\nu^2\varepsilon^2}{r^5} \tag{19}$$

und für $r < r_k$

$$P(r) = N_0\bar{\mu} \qquad P'(r) = 0,$$

$$|k| = N_0\bar{\mu}\left[2\frac{\nu\varepsilon}{r^3} - \frac{8\pi}{5}\frac{N_0\bar{\mu}}{r}\right]. \tag{20}$$

Daraus berechnet sich durch Integration nach r der Druck. Gebiet $r < r_k$:

$$p = \int_r^\infty k\,dr = \frac{(3+2D)(D-1)}{40\pi D^2}\frac{\nu^2\varepsilon^2}{r^4}, \tag{21}$$

Gebiet $r < r_k$:

$$p = p_k + \Delta p.$$

p_k bedeutet den Druck an der Übergangsstelle zum Sättigungsgebiet. Also

$$p_k = \frac{(3+2D)(D-1)\nu^2\varepsilon^2}{40\pi D^2 r_k^4}$$

und

$$\left.\begin{aligned}\Delta p = \int_r^{r_k} k\,dr = N_0\bar{\mu}\nu\varepsilon\left[\frac{1}{r^2} - \frac{1}{r_k^2}\right] - \\ - \frac{8\pi}{5}N_0^2\bar{\mu}^2\lg\frac{r_k}{r}.\end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Damit haben wir die gewünschten Ausdrücke zur Berechnung des Druckes in der Umgebung eines Ions gewonnen. Kennen wir die Abhängigkeit der sp. W. des Lösungsmittels vom Druck, so sind wir imstande, anzugeben, welche Änderung die sp. W. der Lösung durch die Kompression in der Nähe der Ionen erfährt. Es wird diese Änderung für verdünnte Lösungen und pro Ion gerechnet die folgende sein

$$\delta_3 c = \int_{r=a}^{\infty}[C' - C_0]\frac{\varrho}{M}\cdot 4\pi r^2 dr. \tag{23}$$

C' und ϱ sind als Funktionen von r einzusetzen (a = Ionenradius). Die in (23) eingehende Funktion $C'(p)$ entnehmen wir den Messungen am reinen Lösungsmittel. Im folgenden Abschnitt seien deshalb einige in dieser Arbeit zu benutzende wichtige Eigenschaften des reinen Wassers angeführt.

§ 6. Wichtige kalorische Größen des Wassers.

Die Druckabhängigkeit der sp. W. ist nicht direkt experimentell bestimmt worden. Hingegen ist es möglich, dieselbe aus Messungen des spez. Volumens (in Abhängigkeit von Druck und Temperatur) zu bestimmen. Die Thermodyamik liefert nämlich die Beziehung[1])

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \qquad v = \text{Molvolumen}. \tag{24}$$

Wir benutzen die schönen Messungen Bridgemans, bestimmen zuerst durch Interpolation $\frac{\partial C_p}{\partial p}$ und dann durch graphische Integration $C'(p)$ selbst. Fig. 2 zeigt die so erhaltene Funktion C' in Abhängigkeit des Druckes bei 20° und bei 80°.

Wir flechten bei dieser Gelegenheit einige Bemerkungen ein, betreffend die Polymerisation des Wassers, die uns den Verlauf der Kurve in Fig. 2 etwas besser verständlich machen sollen.

1) Die Zahlen sind Landolt-Börnstein entnommen. Nachträglich stand mir die Originalabhandlung Bridgemans, Proc. Amer. of Sciences **48**, 300, 1012/13 zur Verfügung. In dieser ist bereits $c'(p)$ mit Hilfe der obigen thermodynamischen Beziehung berechnet. Die von B. gegebene Kurve weicht nur unwesentlich von der unsrigen ab, was von der Benutzung verschiedener Interpolationswerte herrühren dürfte.

Überlegt man sich nämlich auf Grund des Äquipartitionssatzes, welches etwa die sp. W. des Wassers sein müßte, so kommt man zu folgendem Resultat. Dem H_2O-Molekül (lineares Gebilde nicht in Betracht gezogen) kommen sechs Freiheitsgrade der Bewegung zu. Rechnet man für jeden derselben noch mit voll ausgebildeter potentieller Energie (was bei der gegenseitigen starken Beeinflussung der Moleküle in der Flüssigkeit wohl geschehen muß), so kommt man also auf eine sp. W. von $12\frac{R}{2}$ oder etwa 12 cal/Mol.

Es ist aber noch zu überlegen, welcher Betrag für innere Schwingungen in Rechnung zu setzen ist. Eine obere Grenze dafür kann man den Messungen der sp. W. des H_2O-Dampfes entnehmen. Entsprechend den sechs Freiheitsgraden (jetzt ohne potentielle Energie) sollten wir nämlich für diesen 6 cal/Mol erwarten. Das Experiment liefert bei 100° C den Wert 6,5 cal/Mol. Beim Siedepunkt entfällt demgemäß auf innere Schwingungen höchstens eine halbe Kalorie. In der Flüssigkeit, bei tieferer Temperatur, werden dieselben eine noch geringere Rolle spielen, so daß wir auf diese Weise nicht mehr als 12,5 cal/Mol herausbringen. Nun zeigen aber die Messungen, daß $C_p = 18$ cal/Mol[1]). Es liegt daher der oft geäußerte Schluß nahe, die überschüssigen 6 cal/Mol dem Vorhandensein von polymerisierten Komplexen zuzuschreiben. Bei Erhöhung der Temperatur wird also der dritte Teil der zugeführten Wärme dazu verwendet, um polymerisierte Komplexe zu „schmelzen“. Daß die letzteren auch beim Siedepunkt noch in beträchtlicher Anzahl vorhanden sein müssen, geht nach obiger Auffassung daraus hervor, daß bei 100° C die sp. W. bei konstantem Volumen immer noch etwa 16,5 cal/Mol beträgt. Bekanntlich macht man die Polymerisation auch für die anderen Anomalien des Wassers, wie Dichtemaximum bei 4°, komplizierte Temperaturabhängigkeit der Molekularrefraktion sowie der diamagnetischen Suszeptibilität usw. verantwortlich. Zur Erklärung der Dichte als Funktion der Temperatur muß man dann annehmeu, daß dem H_2O-Molekül im Komplex (ähnlich wie im Eis) ein größerer Raum zur Verfügung steht als im nicht assoziierten Zustande. Weitergehend wird man sich vorstellen, daß bei Aufwendung äußeren Druckes die voluminösen Komplexe den weniger Platz beanspruchenden Einzelmolekülen Platz machen. Man sieht also, daß Wasser unter Druck einen niedrigeren Polymerisationsgrad aufweisen wird als unkomprimiertes. Bei Erhöhung der Temperatur muß demnach in diesem Falle weniger „Schmelzwärme“ aufgewendet werden. Die sp. W. des Wassers wird also durch Kompression vermindert werden, wie es Fig. 2 zeigt. Eventuelles Wiederansteigen derselben bei hohen Drucken (siehe Kurve für 80°) ist wohl der starken Verminderung der Kompressibilität zuzuschreiben.

1) Die Umrechnung von C_p auf C_v mit Hilfe der Relation $C_p - C_v = 9\alpha^2 VT/x$ (α = Ausdehnungskoeffizient, x = Kompressibilität, V = Molvolumen) liefert bei 20° einen vollkommen zu vernachlässigenden Unterschied. Von der Kleinheit der Differenz $C_p - C_v$ machen wir in der ganzen Arbeit Gebrauch, indem wir uns nicht die Mühe nehmen, zwischen C_p und C_v zu unterscheiden.

Mit Bezug auf das Verhältnis unserer Betrachtungen zur Theorie von Milner, Debye u. a., betr. die von der gegenseitigen Einwirkung der Ionen aufeinander herrührenden Effekte, wird es von Wichtigkeit sein, die Änderung ΔU der innern Energie des Wassers bei Erhöhung des Druckes zu kennen. Wir reproduzieren in Fig. 3 die von Bridgeman loc. cit. angegebene Kurve.

Von Bridgeman wird weiter die Wärmemenge Q berechnet, die das Wasser bei adiabatischer Kompression abgibt. Die Funktion $Q(p)$ wäre wichtig zur Bestimmung der Hydratationswärme auf Grund der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Vorstellungen. Doch soll darauf hier nicht näher eingegangen werden.

§ 7. Vergleich der Theorie mit der Erfahrung.

Als einzige wesentliche Konstante, über die wir einigermaßen willkürlich verfügen können, tritt in der gegebenen Theorie die Größe des H_2O-Dipols auf. Immerhin hat dieselbe nach § 4 die Ungleichung $\mu < 5 \cdot 10^{-19}$ es. E. zu erfüllen. Nachträglich bemerkte ich, daß der Vergleich der berechneten mit der gemessenen sp. W. nicht die geeignetste Methode ist, um einen exakten Wert für μ zu erhalten. Der Grund dafür liegt in dem relativ starken Einfluß, den die Hydratation auf die sp. W. hat. Es ist vorteilhafter, sich eine Eigenschaft der Lösung auszusuchen, die einigermaßen von der Hydratation unabhängig bleibt. Ich habe daher eine vorläufige Bestimmung der Kompressiblität durchgeführt und gefunden, daß $\mu \sim 5 \cdot 10^{-19}$ zu setzen ist[1]). Dieser Wert wird allen folgenden Ausführungen zugrunde gelegt.

a) Ein-einwertige Lösungen. Für die Chloride der Alkalien $LiCl$, $NaCl$, usw., sowie HCl liegen ausgezeichnete Messungen von Richards

1) Über die Theorie der Kompressibilität, der Ausdehnungskoeffizienten und der Volumenkontraktion bei Lösungen soll in einer nächsten Abhandlung berichtet werden.

Tabelle II.

$r \cdot 10^8$	1	2	3	4	$r_k = 4,72$	5	6	10	15	20
p kg/cm²	77000	17000	5350	1920	749	590	285	36,9	7,3	2,3
$\frac{C - C_0}{M}$	—	0,100?	0,113	0,071	0,0439	0,0374	0,0205	0,00272	0,00054	0,00017
$r^2 \frac{C' - C_0}{M} \cdot 10^{16}$	—	0,400?	1,017	1,245	0,976	0,935	0,738	0,272	0,121	0,068

$t = 20^0$ C

und Rowe vor[1]). Es sei daher die Theorie zuerst an Hand dieser einfachen Fälle numerisch durchgeführt. Dabei werden alle Effekte, bezogen auf ein Mol Substanz in Lösung, bestimmt. Addition der erhaltenen Werte und Multiplikation mit n liefert dann diejenige Größe, die zu $n_0 C_0$ beizufügen ist, um die sp. W. unseres Mols Lösung zu erhalten.

Erster Effekt. (Zahl der Freiheitsgrade.) Ein Mol der genannten Salze zerfällt in $2N$ Teilchen von je drei Freiheitsgraden. Rechnen wir mit voll ausgebildeter potentieller Energie, so liefert das

$$\overline{C} = 12 \text{ cal/Mol.}$$

Zweiter Effekt. (Elektrische Polarisation.) C_2 bedeute die Änderung der sp. W. des Wassers in einem Mol Lösung infolge Polarisation desselben im elektrischen Felde der $2N$-Ionen. Es liefert uns die Gleichung (12)

$$C_2 = -9,78 \text{ cal/Mol.}$$

Wir werden nachher sehen, daß dieser Wert im allgemeinen etwas zu korrigieren ist, da bei größeren Konzentrationen die Wirkungsgebiete der verschiedenen Ionen sich überlappen. Es wird also zur obigen Konstanten (erzeugt durch einen Effekt erster Art) noch ein von der Konzentration abhängiges Korrekturglied hinzuzufügen sein.

Dritter Effekt. (Verminderung der sp. W. durch Kompression.) Zur graphischen Auswertung des in § 5 auftretenden Integrals (23) schreiben wir uns obige Tabelle II auf.

Die im Integral (23) auftretende Dichte ϱ des Wassers setzen wir gleich 1. Es bedeutet dies einen äußerst geringen Fehler. Die teilweise rechnerische (r groß), teilweise graphische Auswertung des Integrals (r klein), liefert dann den Wert

$$C_3 = -119 \text{ cal/Mol.}$$

Man sieht also, daß dies den weitaus größten Anteil darstellt.

Um einen Begriff von der Größe des Fehlers zu bekommen, der von der Polarisation durch die Kurve in Fig. 1 herrührt, haben wir noch eine zweite Näherung mit Hilfe der Langevinschen Funktion

$$L(x) = \operatorname{Cotg} x - \frac{1}{x}$$

durchgerechnet, d. h. wir haben den Zusammenhang zwischen Feldstärke E, Polarisation P und Entfernung r vom Ion durch folgende drei Beziehungen festgelegt.

$$P = N_0 \mu L(x)$$

$$x = \text{const} \left[E + \frac{4\pi}{3} P \right]$$

$$\frac{\varepsilon}{r^2} = E + 4\pi P.$$

Die Konstante bestimmt sich dabei aus der Forderung, daß für große r die Polarisation dem Wert

$$P = \frac{D-1}{4\pi D} \frac{\varepsilon}{r^2}$$

zustreben muß. Das liefert

$$\text{const} = \frac{9(D-1)}{4\pi N_0 \mu (D+2)}.$$

Kurve L in Fig. 1 zeigt die aus den obigen Beziehungen berechnete Polarisation. Durchführung der Rechnung für C_3 ergibt eine Korrektur dieser Größe um weniger als 3 Proz., so daß die angegebenen 119 cal eine sehr gute Annäherung an die wirklichen Verhältnisse bilden dürften.

Wir haben uns noch zu überlegen, welche Beiträge die Effekte zweiter Art ergeben. Als quantitativ der wichtigste erweist sich der folgende. Wir haben bis jetzt so getan, als ob wir mit dem gesamten Ausfall (gegeben durch $C_2 + C_3$) rechnen könnten, der durch ein Ion in einer sich von seiner Oberfläche bis ins Unendliche erstreckenden Wassermasse ausgeübt wird. Dem ist natürlich nicht so. Denn in endlicher Entfernung sind andere Ionen vorhanden, welche die Wirkung des betrachteten stören. Man wird etwa sagen können, daß bei gleichförmiger Verteilung jedes Ion nur in dem ihm zukommenden Raumanteil $V/2nN$ Druckwirkungen auf das Wasser ausübt (V = Volu-

1) T. W. Richards u. A. W. Rowe, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 770, 1921 u. **44**, 684, 1922.

Tabelle III.

$r \cdot 10^8$	1	2	3	4	$r_k = 4{,}72$	5	5,65
p kg/cm²	76500	16530	4884	1554	383	124	0
$\frac{C'-C_0}{M}$	—	0,100?	0,112	0,0692	0,0250	0,00917	0
$r^2 \frac{C'-C_0}{M} \cdot 10^{16}$	—	0,400?	1,008	1,11	0,2546	0,229	0

men des Mols Lösung). Man hat deshalb zu obigen konstanten Anteilen jeweils einen Betrag $\triangle$ zu addieren, der ungefähr proportional der Konzentration in der Potenz ein Drittel läuft, wie leicht einzusehen ist. (Siehe die eingehendere Diskussion darüber im nächsten Paragraphen.) Zur Illustration des Druckes in Funktion der Entfernung vom betrachteten Ion unter den neuen Verhältnissen diene etwa Tabelle III. Sie bezieht sich auf eine Konzentration $n = 0{,}02$. Gemäß der gemachten Annahme ist die Wirkung des Ions in diesem Fall beschränkt auf das Innere einer dasselbe umgebenden Kugel vom Radius $r = 5{,}65$ Å.

Die graphische Integration ergibt in diesem Falle $\triangle = 89$ cal/Mol. Auf analoge Weise sind die Zahlen der Tabelle IV bestimmt worden.

Tabelle IV.

n	0,0025	0,005	0,01	0,02	0,04
Δ cal	59	69	79	89	99
Γ	85	75	65	55	45

Dabei bedeutet $\Gamma = (C_0 - C) + C_2 + C_3 + \triangle$. Bilden wir dann mit Hilfe der Tabelle die Größe

$$C - nC_4 = 18{,}013 + n\Gamma$$

(C_4 = Beitrag der Hydratation), so ist das die wahre sp. W. pro Mol Lösung ($n + n_0 = 1$). In Tabelle V sind die theoretischen Werte für verschiedene Konzentrationen zusammengestellt. Daneben geben wir zum Vergleich die experimentellen Daten für die oben angeführten Chloride bei $t = 20^0$.

Tabelle V.

	n	0,0025	0,005	0,01	0,02	0,04
$C - nC_4$ ber.		17,81	17,65	17,36	16,92	16,22
C beob.	HCl	17,89	17,77	17,53	17,13	16,43
„	$LiCl$	17,93	17,845	17,70	17,44	16,97
„	$NaCl$	17,916	17,85	17,69	17,46	17,18
„	KCl	17,90	17,805	17,61	17,28	16,80
„	$RbCl$	17,90	17,78	17,57	17,25	—
„	$CsCl$	17,88	17,756	17,54	17,22	—

Man sieht, daß die Größenordnung, sowie der Verlauf der Werte mit der Konzentration ausgezeichnet übereinstimmen. Die systematischen Differenzen zwischen den berechneten und den gemessenen Werten, sowie diesen untereinander, müssen offenbar der chemischen Hydratation der Ionen zugeschrieben werden. Daß dies die wahrscheinlichste Ursache des verschiedenen Verhaltens ist, überlegt man sich etwa folgendermaßen. Trägt man den Unterschied der sp. W. zweier Lösungen als Funktion der für beide gleich gewählten Konzentration auf, so liegen die Punkte (wahrscheinlich innerhalb der experimentellen Fehler) auf geraden Linien. Fig. 4 gibt einige Beispiele.

Wir haben es also offenbar mit einem Effekt erster Art zu tun. Zwei Möglichkeiten der Erklärung bieten sich unmittelbar, nämlich Abhängigkeit vom Ionenradius und Hydratation. Daß die erstere aber einen quantitativ viel zu kleinen Betrag ergibt, ist sofort aus Tabelle III abzulesen. Änderung des Ionenradius von 1 auf 2 Å liefert eine vollkommen zu vernachlässigende Differenz in der sp. W. Außerdem würde sich bei den Alkalien eine falsche Reihenfolge ergeben. Mit zunehmendem Ionenradius müßte nämlich nach unserer Theorie die sp. W. wachsen. Die Tabelle V zeigt aber, daß dieselbe fällt, wenn man von Li über Na, K und Rb zu Cs aufsteigt, was bekanntlich aufsteigendem Ionenradius entspricht. Es bleibt demnach nur die Hydratation übrig. Die Wirkung derselben ist stärker bei Li als bei Na usw. Stützt man sich auf die Messungen bei der kleinsten Konzentration $n = 0{,}0025$ (hier werden die Komplikationen, erzeugt durch Effekte zweiter Art die geringsten sein), so wächst der Einfluß der Hydratation nach Tabelle V in der Folge Cs^+, H^+, Rb^+, K^+, Na^+, Li^+. In Tabelle VI geben wir für die Chloride dieser Elemente die Größe C_4 (Beitrag der Hydratation zur sp. W. pro Mol Substanz in Lösung).

Tabelle VI.

Substanz	HCl	$LiCl$	$NaCl$	KCl	$RbCl$	$CsCl$
C_4 in cal	32	48,8	49,6	41	36	28,4

Es ist interessant, dieses Ergebnis mit den schönen Messungen zu vergleichen, die Wash-

burn[1]) zur Bestimmung der Zahl der hydratisierten Wassermoleküle angestellt hat. Bedeutet N_w^x die Anzahl der Wassermoleküle, die das Ion x chemisch gebunden hat, so sind die uns interessierenden Ionen durch folgende Zusammenstellung charakterisiert.

$$N_w^H = 0{,}28 + 0{,}19\, N_w^{Cl}$$
$$N_w^{Cs} = 0{,}67 + 1{,}03\, N_w^{Cl}$$
$$N_w^K = 1{,}30 + 1{,}02\, N_w^{Cl}$$
$$N_w^{Na} = 2{,}0 \ \ + 1{,}61\, N_w^{Cl}$$
$$N_w^{Li} = 4{,}7 \ \ + 2{,}29\, N_w^{Cl}$$

N_w^{Cl} ist dabei unbekannt[2]). Das ist aber für unsere Betrachtungen unwesentlich, da uns nur die Aufeinanderfolge der positiven Ionen mit Bezug auf ihre Hydratation interessiert. In der Tat scheint die Wirkung der letzteren auf die sp. W. parallel zu laufen mit der Zahl der durch das betreffende Ion gebundenen Wassermoleküle. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß das H^+-Ion in beiden Fällen an das obere Ende der Alkalienreihe anschließt.

In Fig. 5 haben wir uns noch die theoretische Kurve (T) für die sp. W. sowie einige experimentelle Punkte graphisch aufgetragen.

Es zeigt sich, daß T eine stärkere Krümmung aufweist als die anderen Kurven. Der Grund dafür mag in Folgendem zu suchen sein. Wir haben bei unserer Berechnung so getan, als ob um ein Ion herum die übrigen gleichmäßig verteilt wären. Dem ist aber nicht so. Es bildet sich, dem Boltzmannschen Prinzip entsprechend, um jedes geladene Teilchen eine Raumladung entgegengesetzten Vorzeichens, deren Dichte rasch mit der Entfernung abnimmt. Es ist demgemäß wahrscheinlicher, daß sich zwei entgegengesetzt geladene Teilchen gegenüberstehen als zwei gleich geladene. Im ersten Fall wird durch die gegenseitige Wirkung das elektrische Feld verstärkt, im zweiten geschwächt. Der Wirklichkeit (erster Fall) entspricht daher ein etwas größerer Druck und damit ein etwas größerer Ausfall in der sp. W. als wir ihn im vorigen berechnet haben. Dieser Effekt macht sich bei konzentrierten Lösungen stärker geltend als bei verdünnten, so daß dadurch T in der gewünschten Richtung verflacht werden müßte. Eine exakte Theorie dieser Erscheinung dürfte aber leider nicht so leicht zu geben sein.

1) Washburn, Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 698, 1915.

2) Für die beiden Annahmen $N_w^{Cl} = 0$ und $N_w^{Cl} = 4$ ergibt die obige Tabelle

	Cl	H	Cs	K	Na	Li
N_w	0	0,3	0,7	1,3	2,0	4,7
	4	1,0	4,7	5,4	8,4	14,0

Wir haben bisher den von der Vernichtung der Ionenatmosphäre herrührenden Anteil zur sp. W. nicht in Betracht gezogen. In der Tat ist derselbe nicht sehr beträchtlich. Er würde bei der Konzentration $n = 0{,}0025$ nur 6,8 cal pro Mol gelöster Substanz betragen, d. h. etwa 8 Proz. des Kompressionsanteils. Da wir außerdem für höhere Konzentrationen noch absolut nicht wissen, wie er in Rechnung zu setzen ist, soll hier nicht weiter davon die Rede sein. Die Frage, wie etwa die Korrektur unserer Theorie, herrührend von Effekten zweiter Art, im Prinzip zu berechnen wäre, wird im nächsten Paragraphen diskutiert.

Ähnliche Verhältnisse wie bei den Chloriden herrschen nach Richards und Rowe bei den Nitraten. Unserer Theorie entsprechend kann ein Unterschied in der sp. W. der beiden Reihen nur in zwei Effekten begründet sein, nämlich Änderung der Zahl der Freiheitsgrade und Hydratation. (Die anderen Ursachen scheiden aus, da die Ladungen dieselben sind.) Das an Stelle des Cl-Ions tretende NO_3-Ion besitzt drei Freiheitsgrade mehr als das erstere. Wir erwarten aus diesem Grunde eine Erhöhung der sp. W. der Nitratlösungen um 6 cal pro Mol gelöster Substanz. Eine weitere ev. auftretende Differenz schreiben wir wie früher verschiedener Hydratation der beiden Ionen zu. Wie groß dieselbe ist, entnehmen wir den Tabellen VII und VIII.

Tabelle VII.

$+ 200\, H_2O$	Cl	NO_3	Differenz
H	3571	3586	15
Li	3587	3601	14
Na	3586	3600	14
K	3579	3591	12
Cs	3569	3580	11
		Mittel	13,2

Die Zahl 3591 hat z. B. die Bedeutung, daß die gesamte Lösung von ein Mol KNO_3 in 200 Molen H_2O die sp. W. 3591 cal besitzt. Aus der Differenz der letzten Kolonne erhält man nach Abzug der vorher erwähnten 6 cal den Unterschied der positiven Beiträge zur sp. W., die von der Hydratation des NO_3- bzw. des Cl-Ions herrühren. Die Hydratation der NO_3-Gruppe liefert also (pro Mol gelöster Substanz gerechnet) 7 cal mehr als diejenige des Cl-Ions. Tabelle VIII gibt in leicht verständlicher Weise eine von der vorigen etwas verschiedene Berechnung des Mittelwertes.

Daraus folgt ein Hydratationsbeitrag von 8,3 cal. Der Unterschied von einer Kalorie gegenüber dem vorher erhaltenen Wert scheint aber innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen zu liegen. Zusammenfassend kann man sagen,

Tabelle VIII.

	$+ 25 H_2O$	$+ 50 H_2O$	$+ 100 H_2O$	$+ 200 H_2O$	$+ 400 H_2O$	
$LiNO_3$	457,2	903,6	1801,9	3600,7	7201,6	
$LiCl$	441,3	889,6	1787,6	3586,5	7188,5	
Differenz	15,9	14,0	14,3	14,2	13,1	Mittel 14,3

Tabelle IX.

$ZnSO_4$	$+ 406 H_2O$	$+ 200 H_2O$	$+ 95,4 H_2O$	$+ 43,3 H_2O$	$+ 26 H_2O$	$+ 17,31 H_2O$
C (cal)	17,860	17,75	17,53	17,24	17,16	17,31

Tabelle X.

CdI_2	$+ 220 H_2O$	$+ 98 H_2O$	$+ 51 H_2O$	$+ 36,6 H_2O$	$+ 25,5 H_2O$
C in cal	18,12	18,16	18,168	18,170	18,29

Tabelle XI.

NH_4NO_3	$+ 40 H_2O$	$18,6 H_2O$	$10,3 H_2O$	$6 H_2O$	$4,42 H_2O$	$2,8 H_2O$	$1,94 H_2O$
C in cal	18,08	18,25	18,62	19,28	20,15	21,61	23,16

daß die Hydratation des NO_3-Ions im Mittel einen um 8 cal (pro Mol gelöster Substanz) größeren Beitrag zur sp. W. der Lösung liefert, als diejenige des Cl-Ions.

Die Messungen erlauben weiter einen Vergleich zwischen dem Cl- und dem OH-Ion. Die beiden zeigen betr. Hydratation ungefähr dasselbe quantitative Verhalten.

Aus der Fülle der Messungen, die sonst noch vorliegen, greifen wir drei spezielle Fälle heraus, die besonderes Interesse bieten[1]).

Einmal ist es wichtig, zu untersuchen, ob die richtige Abhängigkeit von der Ionenladung zu konstatieren ist. Leider ist dieselbe nirgends vollkommen eindeutig herauszuschälen, da immer der unbekannte Hydratationsbeitrag störend dazwischen tritt. Immerhin zeigt das folgende Beispiel von $ZnSO_4$, daß die stärkere Wirkung der doppelt geladenen Ionen desselben einigermaßen in den Messungen zum Ausdruck kommt. Tabelle IX zeigt die sp. W. eines Mols Lösuug von $ZnSO_4$ bei verschiedenen Konzentrationen. Man entnimmt daraus, daß bei der Verdünnung mit 406 H_2O der Ausfall (Mol Lösung verglichen mit Mol Wasser) 0,156 cal ist, während der größte Ausfall bei den ein-einwertigen Lösungen ($CsCl$ bei derselben Konzentration) nur 0,132 cal beträgt. Das steht qualitativ in schönster Übereinstimmung mit der Theorie. Immerhin darf nicht unerwähnt bleiben, daß bei höheren Konzentrationen die Verhältnisse sich etwas ändern. Aus den Tabellen V und IX ist ersichtlich, daß sich die Kurven der sp. W. von $ZnSO_4$ und $CsCl$ bei höheren Konzentrationen überschneiden. Es spielen eben bei diesen verschiedene Effekte zweiter Art (Ionenatmosphäre, Änderung des dielektrischen Verhaltens infolge Verdrängung von Wassermolekülen durch Ionen usw.) eine Rolle, deren Wirkung durch unsere Theorie nicht zum Ausdruck gebracht wird. In dieser Richtung bedarf daher das von uns in rohen Zügen entworfene Bild einer Verfeinerung.

Folgende zwei Fälle seien noch zur qualitativen Demonstration des Einflusses angeführt, den die Hydratation unter extremen Umständen haben kann. Es handelt sich um die sp. W. von Kadmiumoxyd und Ammoniumnitrat.

CdJ_2 ist deshalb bemerkenswert, weil der Kompressionseffekt seiner Ionen in Lösung durch die Wirkung der Hydratation vollständig kompensiert ist, d. h. in diesem Ausnahmefall gilt die Ungleichung

$$C > n_0 C_0.$$

Ganz unverständlich hingegen erscheint die Konstanz von c bei Verdünnungen von $+ 98 H_2O$ bis zu 36 H_2O und das spätere Wiederansteigen bei 25 H_2O. Von solchen Unregelmäßigkeiten (die Richtigkeit der Messungen vorausgesetzt) kann unsere Theorie keine Rechenschaft geben, da sie den Effekt der Hydratation nicht zu deuten imstande ist.

1) Nach Messungen von E. Cohen, W. D. Helderman u. A. L. Th. Moesveld, Proc. of Amst. Ac. of Sc. Vol. XXVII, 565, 1924.

Die nächste Tabelle für die NH_4NO_3-Lösungen habe ich angeführt der extrem hohen Werte wegen, die die sp. W. hier bei hohen Konzentrationen annimmt, was darauf hinzudeuten scheint, daß bei diesen die Hydratation die ausschlaggebende Rolle spielt. Doch ist es natürlich bei solch komplizierten Fällen verfrüht, irgendwelche strengen Schlüsse ziehen zu wollen. Die Diskussion derselben erweist sich aber als nützlich zur Feststellung der Gültigkeitsgrenzen der vorgeschlagenen Theorie.

§ 8. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme.

Wir berühren zum Schluß noch einen Punkt, welcher für die weitere Prüfung und Ausgestaltung der Theorie große Bedeutung zu besitzen scheint. Es ist dies die Temperaturabhängigkeit der sp. W. Überlegen wir uns an Hand der gegebenen Vorstellungen rein qualitativ, was wir zu erwarten haben, indem wir die verschiedenen Glieder des Ausdrucks (6) auf ihre Empfindlichkeit gegenüber der Temperatur untersuchen. Als erste Temperaturfunktion tritt die bekannte sp. W. des reinen Wassers C_0 auf. Um die Wirkung der anderen Effekte klar zu erkennen, können wir uns etwa die sp. W. eines Mols Lösung immer auf diejenige eines Mols reinen Wassers bei derselben Temperatur bezogen denken. Die folgenden Schlüsse beziehen sich immer auf die so reduzierte Größe.

Es ist leicht ersichtlich, daß das Glied $n\lambda R$ keinen nennenswerten Beitrag zur Temperaturabhängigkeit der sp. W. liefert. Ebensowenig kann die Polarisation irgendwelche Komplikationen hervorrufen. Es ergibt sich nach Formel (12) ein leichter Gang derselben mit der Temperatur. Ausschlaggebend ist wiederum das Verhalten des Kompressionseffekts. Zwar zeigt die Kraft selbst (Gl. 19 und 20) eine vollkommen zu vernachlässigende Änderung mit der Temperatur, dank der Tatsache, daß im betrachteten Intervall von 0^0 bis 100^0 immer $D \gg 1$ gilt. Anders verhält es sich aber mit der in (23) auftretenden Differenz $C' - C_0$, d. h. dem Unterschied der sp. W. des Wassers bei einem bestimmten Druck p gegenüber derjenigen bei $p = 1$ Atm. Aus den Bridgemanschen Messungen entnehmen wir darüber folgendes. Die Kurven $C'(p)$ sind beinahe dieselben für 20^0, 40^0 und 60^0 (die letzteren beiden sind in Fig. 2 nicht eingezeichnet, um dieselbe nicht zu überlasten). Dagegen findet zwischen 60^0 und 80^0 in dem betrachteten Druckgebiet (1 bis 10000 kg/cm²) eine außerordentlich starke Veränderung statt, wie aus der zu der Temperatur 80^0 C gehörigen Kurve ersichtlich ist. Druckerhöhung bewirkt nicht mehr unter allen Umständen eine Erniedrigung der sp. W. Dies gilt vielmehr nur bis hinauf zu 2500 km/cm². Bei weiterer Druckerhöhung erhalten wir erheblich größere Werte der sp. W. als wie diese beim Druck von 1 Atm. besitzt. Dementsprechend können wir folgendes Verhalten voraussagen: Schwache Temperaturabhängigkeit der sp. W. einer Elektrolytlösung vom betrachteten Typus im Intervall von 10^0 bis etwa hinauf zu 60^0, dann ein rapides Ansteigen, verbunden mit vollkommenem Verschwinden des für tiefere Temperaturen charakteristischen anomalen Verhaltens, wie es durch die Ungleichung $C < n_0 C_0$ ausgedrückt wird. Leider sind mir nun keine Messungen der wahren sp. W. von Lösungen bei hohen Temperaturen bekannt. Die vorhandenen Angaben der mittleren sp. W. in großen Temperaturintervallen genügen immerhin vollkommen, um die qualitative Richtigkeit der obigen Schlußfolgerungen sicher zu stellen. Wir greifen zwei Beispiele heraus:[1])

Lösung	t	C in cal/Mol
$NaCl + 28\,H_2O$	15—49°	17,314
	15—90°	17,802
$KCl + 85{,}8\,H_2O$	16—49°	17,717
	18—89°	18,129

Der zuletzt angegebene Mittelwert übersteigt also die sp. W. eines Mols reinen Wassers beträchtlich, wenn man die Kleinheit der Konzentration in Betracht zieht. Pro Mol gelöster Substanz (KCl) gerechnet ist der Unterschied der mittleren sp. W. zwischen 18 und 90^0 gegenüber derjenigen zwischen 18 und 89^0 gleich (18,129—17,717) 86,8 cal oder gleich 35,8 cal. Die wahre sp. W. muß also im Gebiet oberhalb 50^0 sehr stark zunehmen, was unsere Behauptung aufs schönste bestätigt.

Es sei noch erwähnt, daß im Falle von $NaOH + 25\,H_2O$ sehr genaue Messungen von 14 bis 22^0 C vorliegen[2]). In Übereinstimmung mit den gegebenen Vorstellungen ist die Zunahme in diesem Gebiet gering. Es wäre sehr wertvoll für die Theorie, wenn Experimente derselben Genauigkeit bis gegen den Siedepunkt hin ausgeführt werden könnten.

§ 9. Beziehungen zu anderen die Elektrolyte betreffenden Theorien.

a) Dissoziationstheorie von Arrhenius. Bei unseren Rechnungen wurde stillschweigend

1) Nach Landolt-Börnstein **2**, 1262, 1923. Es sind gleichen Orts noch mehr solche Angaben zu finden, die alle das starke Ansteigen der sp. W. oberhalb 60° bestätigen.

2) T. W. Richards u. Fr. T. Gucker, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1876, 1925.

vorausgesetzt, daß die gelöste Substanz vollkommen in Ionen zerfallen ist, wie das bei starken Elektrolyten in letzter Zeit allgemein angenommen wird. Natürlich wäre es interessant, die Konsequenzen zu verfolgen, die aus der Annahme unvollkommener Dissoziation in Verbindung mit unserer Theorie folgen würde. Man sieht unmittelbar, daß die sp. W. beträchtlich vermehrt wird, falls zwei Ionen zu einem neutralen Molekül zusammengehen. Leider sind aber bei kleinen Konzentrationen, bei denen man allein sichere Schlüsse betr. die Frage nach dem Dissoziationsgrad ziehen kann, die Messungen nicht genau genug. Wir werden daher die genannte Problemstellung in dieser Arbeit nicht weiter ausführen, um so mehr, als ja die vollkommene Dissoziation der starken Elektrolyte durch andere Erscheinungen genügend sicher gestellt ist.

b) Theorie von S. R. Milner und P. Debye[1]. Nachdem die vollständige Dissoziation der starken Elektrolyte sichergestellt war, stellte sich die Aufgabe, die vorher von Arrhenius auf Grund der Annahme von teilweiser Assoziation erklärte Abhängigkeit des osmotischen Drucks, der Gefrierpunktserniedrigung usw. von der Konzentration auf andere Weise zu deuten. Den ersten erfolgreichen Versuch unternahm Milner, indem er die Einwirkung der elektrischen Ladungen der Ionen auf deren Verteilung in der Lösung in Betracht zog. Debye führte dann diese Theorie in seinen bekannten Arbeiten der letzten Jahre zu Ende.

Es erhebt sich naturgemäß die Frage, ob die in dieser Arbeit entwickelten Vorstellungen nicht auch eine Rolle spielen bei der Erklärung der osmotischen und der damit thermodynamisch verknüpften Erscheinungen, wie Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung usw. Man erkennt in der Tat leicht, daß dies der Fall sein muß, wenn man die Größenordnung der verschiedenen Effekte betrachtet. Worum es sich in den genannten Theorien wesentlich handelt, ist bekanntlich die quantitative Erfassung von Abweichungen, die der osmotische Druck usw. der wirklichen Lösung gegenüber denselben Größen einer idealen Lösung zeigen. Unter der letzteren versteht man dabei eine solche, in welcher alle Moleküle der gelösten Substanz vollkommen dissoziiert sind und die gelösten Teilchen untereinander keine Kraftwirkungen ausüben. Unter diesen Umständen sind die erwähnten osmotischen Eigenschaften linear von der Konzentration abhängig. Die Abweichungen von der Linearität sind mit den von uns als Effekte zweiter Art bezeichneten verknüpft. Als den wichtigsten unter denselben berücksichtigen Milner und Debye bei kleinen Konzentrationen nur die Bildung von Ionenatmosphären. Es wird außer acht gelassen, daß auch von der Einwirkung der Ionen auf das Lösungsmittel, in Form der im vorigen behandelten Kompression desselben, Effekte zweiter Art auftreten, deren Wirkung nicht vernachlässigt werden darf. Es sei kurz angedeutet, in welcher Richtung man etwa die Korrektur der Milner-Debyeschen Theorie zu suchen hätte.

Durch Kompression wird die innere Energie des Wassers geändert (verkleinert). Jedes Ion erzeugt durch sein inhomogenes Feld eine solche Kompression. Sind mehrere Ionen zugleich vorhanden, so hängt der Druck und damit die innere Energie des Wassers (Lösungsmittels) wesentlich von der Verteilung derselben ab. Es ist z. B. nicht gleichgültig, ob man die Plätze eines positiven und eines negativen Ions vertauscht. Kommen sich etwa bei diesem Prozeß entgegengesetzte Ladungen im Mittel näher, als sie vorher waren, so wird dadurch die innere Energie des Wassers vermindert, denn entgegengesetzte Ladungen verstärken das Feld und damit den Druck. Die Wahrscheinlichkeit der neuen Verteilung ist also nicht nur deshalb eine andere (Boltzmannsches Prinzip), weil die entgegengesetzten Ladungen sich im Mittel näher stehen (Milner, Debye), sondern auch weil die innere Energie des Lösungsmittels geändert (verkleinert) ist. Die Größenordnung der in Betracht kommenden Energiedifferenz (pro Ion) erhält man etwa, indem man die Änderung δU der inneren Energie berechnet, die ein Ion im Wasser außerhalb einer um jenes gelegten Kugel vom Radius $\overline{R}$ erzeugt. $\overline{R}$ begrenzt den dem Ion im Mittel zukommenden Raum, d. h.

$$\frac{4\pi}{3}\overline{R}^3 = V/2nN$$

V = Volumen des Mols Lösung
n = molare Konzentration wie früher
$N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$.

Führen wir die Rechnung durch für eine Konzentration von $^1/_{100}$ Mol im Liter (eines binären Elektrolyten), so ist $\overline{R} = 26$ Å.

Mit Benutzung der durch Fig. 3 gegebenen Daten wird

$$\delta U = -4\pi \int_{\overline{R}}^{\infty} \Delta U r^2 dr = -2{,}2 \cdot 10^{-22} \text{ cal.}$$

1) Die betr. Literaturangaben sind im vorigen zu finden.

Die Energie der Ionenatmosphäre, auf ein Ion bezogen, ist (siehe § 4, b)

$$\delta' U = -\frac{\varepsilon^2 \chi}{2D} = -1{,}2 \cdot 10^{-22} \text{ cal.}$$

Man sieht, daß δU und $\delta' U$ bei der vorausgesetzten Konzentration von gleicher Größenordnung sind. Die dadurch gegebene Komplikation scheint auch für die Grenzgesetze bei großen Verdünnungen eine Rolle zu spielen. δU ist nämlich der dritten Wurzel aus der Konzentration proportional (regellose Verteilung der Ionen vorausgesetzt). Folgende Proportionalitätsgleichungen regeln die Verhältnisse bei kleinen Drucken:

$$\Delta U \sim p \sim \frac{1}{r^4}$$

$$\delta U \sim \int_R^\infty \Delta U r^2 dr \sim \frac{1}{R} \sim n^{1/3}.$$

Es würde also δU bei kleinen Konzentrationen sogar langsamer verschwinden als $\delta' U$, welch letzteres proportional $n^{1/2}$ läuft. Die Abhängigkeit der verschiedenen Eigenschaften vom Wertigkeitsfaktor, die in so guter Übereinstimmung mit der Erfahrung steht, wird durch unsere Korrektur nicht gefährdet, da für dieselbe der gleiche Faktor maßgebend ist.

Weiter können wir ausrechnen, welchen direkten Einfluß die Kompression des Wassers hat, wenn wir etwa annehmen, daß die durch die Debyesche Theorie gegebene Ionenverteilung die richtige sei. An dem von Debye[1]) angegebenen Gedankenexperiment zur Bestimmung des osmotischen Druckes P ist auf Grund der neuen Vorstellungen eine kleine Änderung anzubringen. Debye denkt sich einmal die Lösung von unendlicher Verdünnung mittels eines semipermeabeln Stempels (nur für H_2O-Moleküle durchlässig) auf eine bestimmte endliche Konzentration gebracht, d. h. die gelöste Substanz wird auf das Volumen v zusammengepreßt. Dazu ist die Arbeit

$$\int_v^\infty P dv$$

zu leisten. Dieselbe Größe berechnet sich noch auf eine etwas andere Weise, indem man die Ionen zuerst entlädt, dann die Lösung auf v komprimiert und im Endzustand die Ionen wieder auflädt. Die dabei aufgewendete Arbeit ist

$$\int_v^\infty \overline{P} dv + W.$$

$\overline{P}$ bedeutet den osmotischen Druck der idealen Lösung und W die Differenz der Aufladearbeiten im Anfangs- und Endzustand. Diese setzt sich aus zwei Teilen W_1 und W_2 zusammen. W_1 ist der von Debye angegebene Betrag. W_2 dagegen rührt her vom Unterschied der Kompressionsarbeiten, die bei isothermer Aufladung der Ionen bei unendlicher und endlicher Verdünnung geleistet werden. In der Grenze verschwindet W_2 wie $n^{5/3}$, also bedeutend rascher als W_1, das proportional $n^{1/2}$ geht[1]). Bei endlicher Konzentration, d. h. von einigen Hundertstel Mol im Liter an aufwärts, kann aber seine Wirkung nicht vernachlässigt werden.

Zusammenfassend stellen wir folgendes fest.

I. Bei Bestimmung der wahrscheinlichsten Verteilung der Ionen nach dem Boltzmannschen Prinzip muß in Berücksichtigung gezogen werden, daß die innere Energie des Wassers für verschiedene Verteilungen verschiedene Werte annimmt. Dieser neue Effekt scheint auch in die Grenzgesetze bei starken Verdünnungen einzugehen.

II. Die Abweichungen des osmotischen Druckes von demjenigen einer idealen Lösung rühren nicht nur davon her, daß die Aufladearbeit eines Ions bei unendlicher Verdünnung der Lösung verschieden ist von derjenigen bei endlicher Konzentration. Es tritt als weiterer Effekt hinzu, daß die isotherme Kompressionsarbeit, die in beiden Fällen von den elektrischen Feldern am Wasser geleistet wird, nicht dieselbe ist. Die Grenzgesetze werden aber dadurch nicht berührt.

c) Binnendruck von Lösungen. Tammann[2]) hat schon frühzeitig erkannt, daß die thermische Zustandsgleichung einer Lösung bei bestimmter Konzentration ungefähr dieselbe ist wie diejenige, welche Wasser unter einem entsprechend gewählten höheren Druck besitzt. Er interpretierte diese Erscheinung durch die Annahme, daß in der Lösung selbst ein großer Druck, der sog. „Binnendruck" vorhanden ist. Unsere Theorie hat uns ermöglicht, diesen Binnendruck zu berechnen. Derselbe erwies sich aber nicht als konstant, sondern als von Punkt zu Punkt in der Lösung verschieden. Das von Tammann ausgesprochene Gesetz kann daher keine strenge Gültigkeit beanspruchen. Immerhin ist sein Anwendungsgebiet ein ziemlich ausgedehntes, wie Tammann durch Vergleich der experimentellen Daten gezeigt hat.

1) P. Debye, Physik. Zeitschr. **25**, 97, 1924.

1) Ersteres folgt daraus, daß bei kleinen Drucken p die isotherme Kompressionsarbeit proportional p^2 ist.

2) Siehe z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie, 10. Aufl., S. 265. Das Buch von Tammann selbst über den Binnendruck von Lösungen war mir leider bis jetzt noch nicht zugänglich. (Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Hamburg 1907.)

Abweichungen vom Gesetz sind nach unserer Auffassung in folgenden Punkten zu suchen.

1. Der Druck innerhalb der Lösung ist nicht konstant, sondern von Punkt zu Punkt veränderlich.

2. Der direkte Einfluß der elektrischen Polarisation auf die physikalischen Eigenschaften der Lösung, wie z. B. auf die sp. W. (§ 4), wird durch das obige Gesetz nicht berücksichtigt.

3. Wirkung der Ionenatmosphäre.

4. Hydratation der Ionen.

In normalen Fällen (Hydratation klein) machen die Effekte 2), 3) und 4) nur einen kleinen Bruchteil der durch 1) gegebenen Wirkung aus. Wir können daher folgendes behaupten:

Analogiesatz: Eine Lösung eines Elektrolyten in Wasser, von der molaren Konzentration n, hat dieselbe kalorische

$$U = U(v, T)$$

sowie thermische Zustandsgleichung

$$p = p(v, T)$$

wie Wasser unter einem bestimmten Druck $\bar{p}$. (Binnendruck). Der Zusammenhang zwischen $\bar{p}$ und n ist auf Grund der gegebenen Theorie zu bestimmen.

Die strenge Gültigkeit des Satzes ist an folgende zwei Voraussetzungen geknüpft:

Einmal muß es erlaubt sein, die mit 2), 3) und 4) bezeichneten Effekte zu vernachlässigen.

Zweitens müssen die betrachteten Eigenschaften spezielle Abhängigkeit vom Druck besitzen, damit die Wirkung der inhomogenen Verteilung des letzteren in der Lösung sich nicht geltend macht. Nimmt man etwa den Mittelwert einer Eigenschaft i über das in der Lösung enthaltene Wasser, so wird dieser Mittelwert die gleiche Größe haben, wie dieselbe Eigenschaft genommen für Wasser unter einem bestimmten Druck $\bar{p}_i$. Die verschiedenen $\bar{p}_i$ aber, die man auf solche Weise mit Benutzung verschiedener Eigenschaften herausrechnet, werden im allgemeinen nicht gleich sein. Ihre Gleichheit ist notwendige Voraussetzung der strengen Gültigkeit des Analogiesatzes. Bei hohen Konzentrationen ist dieselbe nun ziemlich gut gewährleistet. Der Grund dafür ist darin zu suchen, daß in diesem Falle beinahe alle Teile des Lösungsmittels unter hohem Druck stehen. Die meisten Eigenschaften ändern sich aber dann nur geringfügig mit dem Druck. (Als Typus siehe die Kurve in Fig. 2 bei 20⁰.) Dementsprechend zeigt der Analogiesatz denn auch bei hohen Konzentrationen besonders gute Übereinstimmung mit der Erfahrung.

§ 10. Zsammenfassung der Resultate.

Es werden Vorstellungen über die Wirkung von Ionen in Lösungen entwickelt, deren konsequente Durchführung die theoretische Bestimmung der kalorischen Zustandsgleichung

$$U = U(v, T, n)$$

sowie der thermischen Zustandsgleichung

$$p = p(v, T, n)$$

erlaubt. Die Theorie wird an dem konkreten Beispiel der sp. W. durchgeführt, wobei alle wesentlichen Faktoren in Erscheinung treten. Auf die Diskussion der Verdünnungswärme einerseits, sowie der Kompressibilität des Ausdehnungskoeffizienten und der Volumenkonzentration anderseits, soll in einer nächsten Abhandlung eingetreten werden.

Die zur Bestimmung der sp. W. in dieser Arbeit behandelten Effekte sind die folgenden.

1. Freiheitsgrade der in Lösung gebrachten Ionen.
2. Wirkung der sog. Ionenatmosphäre.
3. Änderung der sp. W. des Lösungsmittels infolge elektrischer Polarisation desselben durch die Felder der Ionen.
4. Kompression des Lösungsmittels durch elektrische Kräfte.
5. Hydratation der Ionen.

Die Eigenschaften des Wassers werden als bekannt vorausgesetzt und den Messungen entnommen. Die Effekte 1), 2), 3) und 4) werden theoretisch abgeleitet, während für die Hydratation nur qualitative Schlüsse aus dem Vergleich der berechneten sp. W. mit der gemessenen zu ziehen sind.

Zum Schluß wird noch das Verhältnis zu anderen Theorien besprochen. Dabei ist insbesondere ausgeführt, in welcher Beziehung die bisher gegebenen Rechnungen betr. die osmotischen Erscheinungen einer Revision unterworfen werden müssen.

Der von Tammann zuerst ausgesprochene Analogiesatz für die Zustandsgleichung einer elektrolytischen Lösung ist unter gewissen einschränkenden Bedingungen, welche angegeben werden, aus unserer Theorie abzuleiten.

Pasadena, den 8. Jan. 1926.
Norman Bridge Laboratory of Physics.
California Institute of Technology.

(Eingegangen 27. Januar 1926.)

Temperaturbestimmung einer Azetylenflamme.

Von C. Heinrich.

§ 1. Einleitung: Messungen mit dem gleichen Ziel sind schon mehrfach[1]) gemacht worden. Doch will ich hier auf eine Besprechung derselben verzichten, findet sich doch eine solche außer in der Arbeit von Ladenburg[1]) auch in meiner Dissertation[2]), aus der dieser Bericht einen Auszug darstellt.

Im Prinzip schließt sich die durchgeführte Temperaturbestimmung an das Kirchhoffsche Gesetz der Temperaturstrahlung an. Ich ermittelte die Emission E und die Absorption A für je eine bestimmte Wellenlänge und berechnete dann die wahre Temperatur T_w der Azetylenflamme aus der Beziehung:

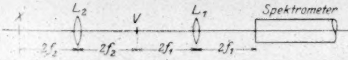
$$(E/A)_{\lambda, T_w} = (E_s)_{\lambda, T_w}, \qquad (1)$$

wo $(E_s)_{\lambda, T_w}$ im Sichtbaren durch die Wiensche Gleichung gegeben ist:

$$(E_s)_{\lambda, T_w} = c_1 \cdot \lambda^{-5} \cdot e^{-\frac{c_2}{\lambda} \cdot \frac{1}{T_w}}. \qquad (2)$$

Auf prinzipiell gleiche Art hat schon Ladenburg[3]) die Temperatur der Azetylenflamme bestimmt. Während er aber die Emission mit dem optischen Pyrometer von Holborn und Kurlbaum nur für eine Farbe (Rotglas) ermittelte und außerdem den zugehörigen Wert für die Absorption bolometrisch bestimmte, machte ich den Versuch, die Messungen über das ganze sichtbare Gebiet auszudehnen unter Beschränkung auf rein photometrische Einstellungen.

§ 2. Beschreibung der angewandten Methode: Benutzt wurde die Methode der Spektralpyrometrie von Kurlbaum und Günther-Schulze[4]). Wie die Figur zeigt, bildet man



unter Anwendung von zwei Linsen den Vergleichsstrahler V — Nernststift oder kleine Kohlefadenlampe — und die Lichtquelle X in natürlicher Größe auf dem Spalt eines Spektrometers ab. Im Gesichtsfeld des Fernrohres sieht man das Spektrum des Vergleichsstrahlers umgeben von dem Spektrum des Strahlers X. Man verändert den durch V gehenden Strom (I) solange, bis für eine bestimmte Wellenlänge (λ) beide Spektren gleich hell erscheinen.

Bei der Eichung der Vergleichsstrahler befindet sich in X ein schwarzer Körper oder ein anderer Strahler, dessen Energieverteilung man bestimmt hat, z. B. ein schon geeichter Nernstbrenner oder der positive Krater einer homogenen Reinkohle[1]). Auf Grund der Eichung, die man bei verschiedenen Wellenlängen und Temperaturen vornimmt, erhält man zu jedem bestimmten Wertepaare (λ, T) eine bestimmte Stromstärke (I) für den Vergleichsstrahler, so daß man für diesen die Eichkurven zeichnen kann, Isochromaten mit (I) als Abszisse und (T) als Ordinate. — Photometriert man mit V nun einen Strahler in X mit kontinuierlichem Spektrum (unter Anwendung derselben Linse 2 wie bei der Eichung), so erhält man aus dem durch V fließenden Strom (I) aus der zugehörigen Isochromate die „schwarze[2]) Temperatur" des Strahlers X, die mit λ in die Wiensche Gleichung eingesetzt, die Emission von X ergibt. — Eine eingehende Beschreibung der Eichung findet sich in der Arbeit von Kurlbaum und Günther-Schulze sowie in meiner Dissertation. —

§ 3. Die eigentliche Messung. Zur Bestimmung der Absorption sandte ich die Strahlung einer Lichtquelle Q unter Vermittlung einer dritten Linse durch die Azetylenflamme X hindurch, wobei Q durch eine geschwärzte Holzklappe abgeblendet werden konnte. An der Stelle Q verwandte ich vorwiegend Nernstbrenner. — Das Azetylen stellte ich aus käuflichem Kalziumkarbid in einem gewöhnlichen Entwickler her und füllte mit ihm zunächst einen Gasometer (Volumen etwa 10 Liter). Unter konstantem Überdruck sandte ich das Gas in die Verbrauchsleitung. Durch diese Maßnahme und durch Anwendung eines Tonzylinders zum Schutz der Flamme gegen äußere Störungen war ein ruhiges Brennen gewährleistet. — Als Brenner benutzte ich zwei etwas voneinander verschiedene Typen von Specksteindoppelbrennern (Verbrauch etwa 10 Liter in der Stunde bei 3 cm Wasserdruck).

Der Gang der photometrischen Einstellungen ist:

1. Q strahlt allein. Man erhält die schwarze Temperatur T_1, und aus T_1 und λ die Emission E_1.

1) G. W. Stewart, Phys. Rev. **13**, 257, 1901; Physik. Zeitschr. **4**, 1, 1903; Nichols, Phys. Rev. **10**, 234, 1900; Féry, Compt. rendus **137**, 909, 1903; R. Ladenburg, Physik. Zeitschr. **7**, 697, 1907.

2) C. Heinrich, Spektralphotometrische Untersuchungen an einer Azetylenflamme und an dem negativen Glimmlicht in Neon und Helium. (Handschr. Diss., Berlin 1926.)

3) R. Ladenburg, a. a. O.

4) Kurlbaum und Günther-Schulze, Verhdl. d. D. Phys. Ges. **5**, 428, 1903.

1) Fr. Patzelt, Zeitschr. f. Phys. **15**, 409, 1923.

2) Holborn und Kurlbaum, Ann. d. Phys. **10**, 225, 1903.

2. Azetylenflamme X strahlt allein: T_2 bzw. E_2.
3. Q und X strahlen zusammen; die Strahlung von Q durchsetzt die Flamme: T_3 bzw. E_3.

Die Absorption A_2 erhält man aus der Beziehung:

$$A_2 = (E_1 + E_2 - E_3) : E_1. \quad (3)$$

Die wahre Temperatur T_w findet man dann rechnerisch durch Auflösung von Gl. (2) nach T_w unter Benutzung von Gl. (1). Man erhält:

$$T_w = c_2 \cdot 0{,}43429 \cdot \lambda^{-1} / \log \left(A_2 \cdot e^{\frac{c_2}{\lambda} \cdot \frac{1}{T_1}} \right). \quad (4)$$

(Für c_2 nahm ich den Wert 1,45 [cm grad], wobei λ in cm in die Rechnung zu setzen ist.)

Zunächst veränderte ich bei den Messungen die einfallende Intensität in weiten Grenzen. Hier zeigte sich, daß trotz sorgfältigster Ausführung der Meßreihen negative Werte der Absorption nicht ausgeschlossen waren, ein Zeichen dafür, daß man hart an der Grenze der Leistungsfähigkeit subjektiv photometrischer Messungen war. Ich setzte mir daher das Ziel, unter Ausschaltung aller Fehlerquellen bewußt eine untere und eine obere Grenze der Temperatur zu ermitteln. Hier erwiesen sich die beiden folgenden Meßarten besonders brauchbar. (Die Betrachtung gilt stets für eine bestimmte Wellenlänge.)

1. T_1 nahezu gleich T_2. Ich bestimmte dann T_3 sowohl ohne rotierenden Sektor als mit Anwendung eines solchen vom Öffnungswinkel 90^0, der die ihn durchsetzende Strahlung um die Hälfte schwächt. Da die Absorption in der Flamme klein ist, so ist die durch den Sektor geschwächte Energie E_3', die durch T_3' bestimmt ist, nahezu gleich jeder der einzelnen Energien E_1 bzw. E_2, d. h. es ist T_3' nahezu gleich T_1 bzw. T_2. Der Vorteil hierbei ist, daß man die Eichkurve des Vergleichsstrahlers jedesmal nur in einem kleinen Gebiet benutzt. Dadurch, daß ich bewußt für T_1 die obere mögliche Grenze, für T_3 bzw. T_3' die untere mögliche Grenze einstellte, erhielt ich für die Absorption den größtmöglichen Wert und damit für die wahre Temperatur eine untere Schranke, wie man aus Gl. (3) und (4) leicht ersieht.

2. T_1 größer oder gleich T_w. Ist $T_1 = T_w$, so ist, wie sich aus Gl. (1) und Gl. (3) ergibt, $E_3 = E_1$ bzw. $T_3 = T_1$. Es wird in diesem Fall beim Herausnehmen der Flamme aus dem Strahlengang von Q keine Helligkeitsänderung im Gesichtsfeld des Spektrometers eintreten. Diese Überlegung hat Kurlbaum[1]) zuerst zur Grundlage einer Meßmethode gemacht. — Ist T_1 kleiner als T_w, so ist T_1 kleiner als T_3; entsprechend ist T_1 größer als T_3, falls T_1 größer als T_w ist. Um die obere Grenze von T_w auf diese Weise zu fassen, steigerte ich den durch den Nernstbrenner in Q fließenden Strom so lange, bis die Erscheinung T_1 größer als T_3 gerade zu beobachten war. — Bei diesen hohen Intensitäten waren T_1 und T_3 nur unter Anwendung eines rotierenden Sektors als meßbarer Schwächungseinrichtung zu ermitteln, wobei man auf etwaige Ungenauigkeiten der Kreisteilung achten muß.

1) Kurlbaum, Physik. Zeitschr. 3, 187, 1902.

§ 4. Ergebnis: Allgemein ergab sich Unabhängigkeit der Temperatur von dem Überdruck, unter dem das Azetylen die Brennerdrüse verläßt (zwischen 3 cm und 8 cm Wasser verändert), weiter Unabhängigkeit von der Brennerform und von der anvisierten Zone, sofern man die innere kaum leuchtende Zone vermied.

Die Messungen konnten für die Wellenlängen 668 $\mu\mu$, 588 $\mu\mu$ und 502 $\mu\mu$ durchgeführt werden, während Messungen im Blauen und Violetten trotz der relativ hohen Energie mit Rücksicht auf die geringe Empfindlichkeit des Auges nicht mehr möglich waren.

Die nach Meßart 1 im Gebiete dieser Wellenlängen angestellten Messungen ergaben im Mittel 2148^0 abs. als untere Grenze, die nach Meßart 2 führten zu 2365^0 abs. als der oberen Grenze.

Eine Fehlerbetrachtung (s. die Dissertation) zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit einen zu hohen Wert für T_w zu ermitteln, merklich größer ist als die Wahrscheinlichkeit, einen zu tiefen Wert zu finden. In Anlehnung daran erscheint es nötig, den sich aus den genannten Grenzwerten für T_w ergebenden Mittelwert von 2256^0 abs. nach unten hin, und zwar auf etwa

$$T_w \text{ gleich } 2210^0 \text{ abs.}$$

zu reduzieren. Die Fehlergrenze dieses Wertes beträgt dann + 7 v. H. und — 3 v. H., d. h. die obere Grenze für T_w liegt 7 v. H. höher, die untere Grenze 3 v. H. tiefer als der nach den Messungen wahrscheinliche Wert von 2210^0 abs.

Ladenburg[1]) und Nichols[2]) fanden beide angenähert den gleichen Wert von 2115^0 abs., während Féry[3]) zu dem Wert von 2548^0 abs. gelangte.

Die Messungen wurden im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule zu Berlin angestellt.

1) Ladenburg, a. a. O.
2) Nichols, a. a. O.
3) Féry, a. a. O.

(Eingegangen 21. März 1926.)

Kann ein frei ausgespannter Bleidraht glühen?

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Graz Nr. 45.)

Von D. Damianos.

Da Blei bei 327° C schmilzt, das Glühen von Körpern aber erst oberhalb von 500° C einsetzt, wäre man geneigt, das Glühen freigespannter Bleidrähte für unmöglich zu halten. Ich war daher sehr erstaunt, als ich bei Versuchen über das Abschmelzen von Drähten durch den elektrischen Strom, über die an anderer Stelle berichtet wird, ein deutliches Glühen von Blei- und Zinndrähten beobachten konnte. Die Erscheinung erschien mir merkwürdig genug, um Versuche zu rechtfertigen, die entscheiden sollten, ob es sich wirklich um thermisches Glühen und nicht vielleicht um Chemiluminiszenz handelte.

Über diese Versuche, die ergaben, daß die Bleidrähte beim Glühen flüssig waren und trotz einer Temperatur von über 500° C nicht zerflossen, soll hier kurz berichtet werden.

I. Versuch. Im Innern eines Stahlrohres vom Durchmesser 1,6 cm befanden sich zwei genau in das Lumen passende Messingzylinder, zwischen denen unter ganz gleichen Bedingungen mit 0,8 cm freier Länge ein 0,62 mm dicker Blei- und ein etwas dünnerer Platindraht horizontal nebeneinander ausgespannt waren. Wurde nun das Stahlrohr von außen mittels eines Bunsenbrenners gleichmäßig geheizt, so begann zuerst das äußere Rohr, dann gleichzeitig die Messingzylinder samt beiden Drähten zu glühen (wie durch ein Guckloch gegen schwarzen Hintergrund zu beobachten war). Besser noch als den Beginn konnte man das Aufhören des Glühens (nach Abstellen der Flamme) beobachten, weil da das äußere Stahlrohr bereits nicht mehr glühte. Tatsächlich hörten Blei- und Platindraht auch gleichzeitig zu glühen auf und der Bleidraht wies nachher dieselbe Oxydschicht auf wie nach elektrischem Erwärmen. Ein merkliches Durchbiegen des Bleidrahtes fand wegen seiner geringen Länge nicht statt.

Wurde nun der Versuch wiederholt mit dem Unterschied, daß im Stahlrohr (in das zu diesem Zweck jetzt ein Hartglasrohr gesteckt wurde; erst in dieses kamen die Messingzylinder) Stickstoff strömte, so löste sich unoxydierter Bleidraht, ohne zu glühen und bevor die Messingzylinder und der Platindraht glühten, in Tropfen auf, die sich nachher vollkommen unoxydiert vorfanden. Das Experiment gelang nur, wenn der Stickstoff durch Leiten über glühendes Kupferdrahtnetz und durch Ammoniaklösung von Sauerstoffresten sorgfältig befreit war.

II. Versuch. In einem Glasrohr, durch das Luft strömte, wurde ein 4 cm langer, horizontal ausgespannter Bleidraht von etwa 0,62 mm Durchmesser langsam elektrisch erwärmt und seine Charakteristik aufgenommen. In dieser trat nun bei einer gewissen Stromstärke ein Sprung ein: der Widerstand vergrößerte sich sprunghaft. Gleichzeitig bog sich ein mittleres Drahtstück durch. Nahm ich an, daß dieses Stück flüssig wurde und berechnete die Widerstandsänderung, die sich daraus ergeben mußte, so stimmte sie auf den Sprung in der Charakteristik. Wurde nun die Stromstärke weiter erhöht, so verlängerte sich das durchgebogene Drahtstück immer mehr, schließlich glühte es in der Mitte.

Nun ließ ich den Draht auskühlen (der Widerstand bei Zimmertemperatur hatte sich ein wenig vergrößert) und wiederholte mit ihm denselben Versuch, nur daß diesmal Stickstoff im Glasrohr strömte. Der Draht verhielt sich genau wie in Luft. Wieder zeigte sich bei derselben Stromstärke der Sprung der Charakteristik (Stickstoff hat etwa dieselbe spezifische Wärmeleitfähigkeit wie Luft).

Wurde aber nun für einen frischen (nicht oxydierten) Draht die Charakteristik im Stickstoffstrom aufgenommen, so schmolz er bei der zum Sprung der Charakteristik gehörigen Stromstärke ab (natürlich ohne sich durchgebogen oder geglüht zu haben).

Blies ich Luft mit großer Geschwindigkeit durch das Glasrohr, in dem ein Bleidraht glühte, so hörte das Glühen (infolge der vergrößerten Wärmeverluste) auf, auch ging der Widerstand auf einen Wert zurück, der vor den Charakteristiksprung gehörte.

In Sauerstoff verliefen die Versuche wie in Luft, in Wasserstoff qualitativ wie im Stickstoff (veränderte Wärmekonstante!).

III. Versuch: Ich hatte in eine Glaskapillare flüssiges Blei aufgesogen und erstarren lassen. Ich nahm die Charakteristik des Bleifadens in der Kapillare auf und fand ganz analoge Verhältnisse wie beim freigespannten Bleifaden in seiner Oxydhaut: Bei einer etwas größeren Stromdichte als dort (geänderte Wärmeableitungsverhältnisse) zeigte sich der Sprung, gleichzeitig mit seinem Eintreten brach die Kapillare und drangen Tropfen flüssigen Bleies heraus. (Blei vergrößert beim Flüssigwerden sein Volumen).

Zusammenfassung.

Aus Versuch I läßt sich schließen, daß der Bleidraht beim Glühen eine Temperatur von

über 500° C hat (er beginnt gleichzeitig mit dem Platindraht zu glühen), aus der sprunghaften Widerstandserhöhung im Versuch II, daß er sich im flüssigen Zustand befindet. Die Erscheinung tritt nur ein, wenn sich eine, wenn auch sehr dünne, Oxydhaut ausbilden kann.

Es ergibt sich also die merkwürdige Tatsache, daß ein mehrere Zentimeter langer horizontal (oder auch vertikal) gespannter, bzw. schwach durchgebogener Bleifaden in flüssigem Zustand bestehen kann.

Der flüssige Bleidraht kann mit genügender Annäherung als vollkommen biegsamer Faden angesehen werden und hängt daher in Form einer Kettenlinie durch; seine einzelnen Teile sind im wesentlichen auf Zug beansprucht. Da die Oxydhaut äußerst dünn und ihre Zugfestigkeit dementsprechend gering ist, kann man nicht annehmen, daß sie gewissermaßen als Schlauch fungiert, der das flüssige Blei trägt, sondern man muß annehmen, daß es die Zugfestigkeit der Flüssigkeit ist, die sie zusammenhält. Die Oxydhaut hat nur die Aufgabe, wie ein Netzwerk eine Oberflächenänderung der Flüssigkeit zu verhindern. Damit stimmt auch, daß das Erkalten von flüssigen Drähten bei Kupfer nicht gelingt, dessen Oxyde beim Schmelzpunkt des Kupfers flüssig sind.

Graz, am 20. März 1926.

(Eingegangen 20. März 1926.)

Notiz zur hypothetischen Emanation des Kaliums.

Von B. Kracke.

Von Elster[1]), Geitel und Bergwitz[2]) wurden bei ihren Untersuchungen über die Radioaktivität des Kaliums in Vienenburg und Hedwigsburg Versuche angestellt, auf indirektem Wege durch Nachweis von radioaktiven Niederschlägen auf negativ geladenen Leitern eine Kaliumemanation nachzuweisen. In Vienenburg ergab sich eine schwache Strahlung, die die genannten Forscher jedoch auf Ra-Emanation der von außen zugeführten Wetter zurückführen konnten. Die Versuche von Bergwitz in Hedwigsburg verliefen durchaus negativ.

Es bot sich nun im Kalibergwerk Einigkeit zu Ehmen bei Fallersleben die äußerst seltene Gelegenheit, Grubengase zu untersuchen, die in großer Menge ausströmend, anscheinend von dicken Kalischichten umgeben waren. Die Ausbruchstelle des Bläsers befand sich nämlich in einem Chlorkaliumlager (Sylvin) auf der 750-m-Sohle der Grube. Die aus mehreren Bohrlöchern unter hohem Druck austretenden Gase wurden in einer Rohrleitung gesammelt und zu der 650-m-Sohle heraufgeleitet, von wo aus sie in den abführenden Wetterstrom gelangten. Am Ende der Rohrleitung traten pro Minute 0,5—1 m^3 Gas mit einer Geschwindigkeit von 92 m pro Minute aus. Die Gasanalyse, die mir freundlichst von der Leitung des Werkes zur Verfügung gestellt wurde, zeigte eine Zusammensetzung des Gasgemisches von 0,3 Proz. Kohlensäure, 1,7 Proz. Sauerstoff, 79,1 Proz. Methan und 18,9 Proz. Stickstoff. Der penetrante, üble Geruch des Gasgemisches ähnelte dem Geruch von Petroleum. Ausgehend von dem Gedanken, daß — ihre Existenz vorausgesetzt — sich eine Emanation des Kaliums in diesen großen Grubengasmengen zeigen müsse, wurde auf Anregung von Prof. Dr. Bergwitz derselbe indirekte Versuch wie in Vienenburg und Hedwigsburg angestellt. Ungefähr 10 m Bleidraht wurden mittels Hartgummiisolatoren in einen Holzrahmen von ca. 1 m Seitenlänge kreuz und quer gezogen und, nachdem vorher die normale Ionisation des Drahtes in der Ionisierungskammer eines Wulfschen Zweifadenelektrometers bestimmt war, mittels einer Hochspannungssäule unter Zwischenschaltung eines Braunschen Hochspannungselektrometers auf — 1700 Volt geladen. Der Rahmen wurde mittels einer Stange so vor die Ausflußöffnung des Gasrohres gehängt, daß das Gas an der ganzen Drahtfläche entlang streichen mußte. Nach Verlauf von einer Stunde wurde der Draht eingeholt und in die Ionisationskammer gebracht. Es ergab sich nicht die Spur einer Aktivität. Sodann wurde das Gas vor Ort direkt untersucht. Nach Bestimmung der normalen Ionisation wurde das Gas durch einen Trockenfilter mittels eines Handgebläses in den Ionisationsraum des Zweifadenelektrometers gepumpt. Nach einer Zirkulation von fünf Minuten zeigte sich noch immer absolute Konstanz der Ionisation. Sodann wurde noch ein Versuch ohne Trockenfilter angestellt und das Gas in derselben Weise durchgepumpt. Es zeigte sich auch jetzt nicht eine Spur von Aktivität. Die Empfindlichkeit der Apparatur hätte eine Ionisation von 5,7 Ionen pro cm^3 und sec noch erkennen lassen müssen. Man darf daher die angestellten Versuche dahin auslegen, daß es eine Emanation des Kaliums nicht gibt.

Braunschweig, Techn. Hochschule, den 15. März 1926.

(Eingegangen 23. März 1926.)

1) J. Elster u. H. Geitel, Die Radioaktivität d. Kaliums u. Rubidiums. Jahrbuch d. Radioakt. u. Elektr. 10, 323, 1913.

2) K. Bergwitz, Beiträge zur Kenntnis der γ-Strahlung d. Erdkörpers. Elster-Geitel-Festschrift.

Über den Streueffekt der γ-Strahlen in Wasser und den Ursprung der durchdringenden Strahlung im Meeresniveau.

Von G. Hoffmann.

Als ich im vergangenen Sommer an Absorptionsmessungen der durchdringenden Strahlung im Meeresniveau mit sehr starken Bleipanzerungen heranging, sah ich ganz wider Erwarten, daß die Steigerung der Panzerungsstärke von 12 auf 32 cm nur noch eine sehr geringe an der Grenze der Meßgenauigkeit liegende Verringerung der Ionisation ergab, während nach den üblichen Annahmen über das Absorptionsvermögen der Höhenstrahlung mit einem beträchtlichen Effekt zu rechnen war. Ich folgerte aus meinen Resultaten, daß die Intensität der Höhenstrahlung im Meeresniveau mindestens 8 mal kleiner ist als angenommen. Hierüber wurde im vergangenen Herbst auf der Danziger Physiker-Tagung ein vorläufiger Bericht gegeben[1]); die ausführliche Publikation wird in diesen Wochen abgeschlossen. Die Durchführung der endgültigen Messungen hat sich dadurch verzögert, daß ich die Werte der den verschiedenen Panzerungsstärken entsprechenden Ionisationen möglichst exakt ermitteln wollte, um in der Frage eventuell vorhandener Resteffekte von sehr harter Strahlung, die für das ganze Problem von großer Bedeutung sind, die vorliegende komplizierte Apparatur völlig auszunutzen. Wesentliche Änderung der Resultate ist nicht eingetreten. In der Zwischenzeit ist eine Arbeit von Běhounek[2]) erschienen, der durch Messung mit Blei meine Resultate bestätigte, während eine Arbeit von Myssowsky u. Tuwim[3]) bei Versenkung von einem Kolhörsterschen Höhenstrahlungsapparat im Onegasee wieder das Vorhandensein einer Strahlung mit sehr hohem Durchdringungsvermögen in gut meßbarer Stärke auch im Meeresniveau konstatiert.

In dem Danziger Vortrag versuchte ich, die Diskrepanz zwischen den Wasser- und Bleimessungen dadurch zu deuten, daß ich auf das verschiedene Verhalten von Stoffen verschiedenen Atomgewichtes gegen γ-Strahlung hinwies. Das Verhältnis von wahrer Absorption zu Comptonscher Streuabsorption ist für Blei etwa 1000 mal größer als für Wasser und Luft. Eine experimentelle Stütze für die quantitative Richtigkeit der hier nach den Arbeiten von Ahmad und Stoner zugrunde gelegten Formel bietet auch meine kürzlich erschienene Arbeit über den Compton-Effekt bei γ-Strahlen[1]).

1) G. Hoffmann, Physik. Zeitschr. **26**, 669, 1925.
2) F. Běhounek, Physik. Zeitschr. **27**, 8, 1926.
3) L. Myssowsky u. L. Tuwim, Zeitschr. f. Phys. **35**, 299, 1925.

Da mit der Seitenstreuung nach Compton eine Änderung der Wellenlänge verbunden ist, die eine Veränderung der Absorption bewirkt, so ist theoretisch kaum zu übersehen, wie sich in einem unendlich ausgedehnten Medium das Nebeneinander von Streuung und Absorption für das Gesamtdurchdringungsvermögen auswirkt. Bisher hatte man einfach den durch Emanationsmessungen bestimmten *Ra*-Gehalt des Wassers zugrunde gelegt, der in normalen Seen und Flüssen keine besonderen Schwankungen zeigt, und daraus unter Einsetzung des Gesamtabsorptions-Koeffizienten die durch den *Ra*-Gehalt bedingte γ-Strahlenintensität im Wasser berechnet. Sie ergab sich zu rund $0{,}05\, I\cdot\left(\frac{\text{Ionen}}{\text{ccm sec}}\right)$, kam also gegen die beobachtete Änderung der Restionisation von $1\, I$ und mehr bei Beobachtung der Absorption der Höhenstrahlung kaum in Frage. Wasser war danach als Schirmsubstanz durchaus einwandfrei. Überwog aber beim Durchgang von γ-Strahlen durch Wasser die Streuung, so daß in ausgedehnten Wassermassen sehr wesentliche Teile der Energie aus dem direkten Strahl auf Umwegen doch in die Ionisationskammer gelangen konnten, so war meine Vermutung, daß der *Ra*-Gehalt des Wassers die Messungen wesentlich beeinflussen könnte, nicht von der Hand zu weisen.

Dieses Problem der Strahlungsintensität in einer gleichmäßig *Ra*-haltigen Wassermasse läßt sich experimentell dadurch anfassen, daß man eine am besten kugelförmige Ionisationskammer inmitten einer genügend großen Wassermenge aus variabler Entfernung mit einem auch im Wasser befindlichen *Ra*-Präparat bestrahlt. Kennt man so die Wirkung einer punktförmigen Strahlungsquelle in einer allseitigen Wassermasse, so kann man durch Integration über die Kugel daraus die Wirkung einer gleichmäßigen Verteilung ableiten. Im Interesse einer einfachen Apparatur habe ich mit der in Fig. 1 skizzierten Anordnung Versuche gemacht. Die zylindrische Ionisationskammer von 27 Liter Inhalt (Messingblech, Boden 3 mm, Seitenwand 2,5 mm Dicke, Kohlensäurefüllung von Normaldruck) trägt oben in Kopfstellung ein Wulfsches Zweifaden-Elektrometer (W; Ablesemikroskop um 90⁰ geknickt). Der Apparat ist durch einen Autoschlauch (A) zum stabilen Schwimmen gebracht und taucht je nach Einstellung und Beschwerung (G) verschieden tief ins Wasser ein. Mit der Kammer ist in einstellbarer Entfernung ein Träger für ein *Ra*-Präparat ver-

1) G. Hoffmann, Zeitschr. f. Phys. **36**, 251, 1926.

Tabelle I.

1	2	3	4	5	6	7	8
d	J_{H_2O}	$r^2 \cdot J_{H_2O} \cdot 10^{-3}$		J_{Luft}	$e^{-\mu d} \cdot J_L$	$r^2 \cdot e^{-\mu d} J_L \cdot 10^{-3}$	
5	353	221		386	316	198	
15	152	186		228	126	154	
25	73	149	785	151	55	112	607
35	40,8	123	64 Proz.	112	27,6	83	82,5 Proz.
45	25,1	106		85	14,2	60	
55	15,8	89,0		67,3	7,4	41,5	
65	10,4	75,2		54,9	3,8	27,5	
75	7,05	63,5	320	43,6	2,18	19,6	110
85	4,70	51,8	26 Proz.	35,5	1,17	13,0	15,0 Proz.
95	3,09	40,7		29,4	0,66	8,7	
105	2,04	31,8		25,7	0,38	5,90	
115	1,38	25,2		22,4	0.22	4,04	
125	0,91	19,1	102	19,0	0,129	2,70	15,6
135	0,61	14,8	8 Proz.	16,6	0,074	1,77	2,1 Proz.
145	0.41	11,2		14,8	0,043	1,20	
155	0,27	8,3		13,1	0,026	0,80	
165	0,18	6,2		11,7	0,016	0,54	
175	0,12	4,6	25	10,7	0,009	0,36	2,1
185	0,08	3,4	2,0 Proz.	9,7	0,006	0,24	0,3 Proz.
195	0,06	2,7		9,0	0,004	0,17	

mit Streustrahlung: 1232 ohne Streustrahlung: 735

bunden. Die Messungen wurden im Universitätsschwimmbade ausgeführt, das eine Wassertiefe

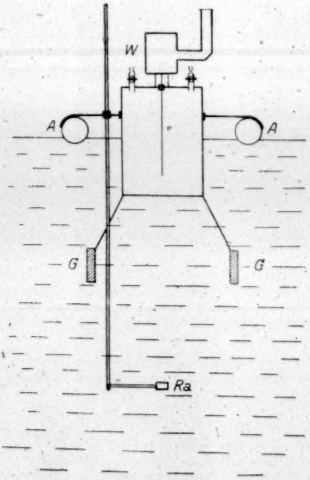


Fig. 1.

von 3 m besitzt. Trotzdem die Wassermassen nicht allseitig das auch nicht kugelige Gefäß umgaben, glaube ich, daß die im folgenden angegebenen Meßdaten ausreichen, um im wesentlichen die Frage nach der Streuabsorption, soweit sie für das vorliegende Problem von Bedeutung ist, aufzuklären. Da es sich stets um bequem meßbare Effekte handelte, so konnten die Beobachtungen mit jeder gewünschten Genauigkeit durchgeführt werden. Zur Verfügung standen ein von der Reichsanstalt geeichtes *Ra*-Präparat von 0,936 mg *Ra* und zwei andere Präparate von je etwa 15 mg, so daß durch passende Verwendung dieser Präparate die Geschwindigkeit der Fadenbewegung im Wulfschen Elektrometer stets in meßtechnisch günstigen Grenzen lag. Die Beobachtungspunkte verschiedener Meßreihen konnten zu gut zusammenschließenden Kurven vereinigt werden, aus deren Verlauf die Zahlentabelle I entnommen wurde.

Befindet sich das *Ra*-Präparat im Abstand d (cm) unterhalb des Gefäßbodens im Wasser, so wird die Ionisation I_{H_2O} (Spalte 2) beobachtet (Einheit für Spalte 2: Skalenteile pro Minute, alle Beobachtungen reduziert auf Normalpräparat 0,936 mg). Spalte 3 enthält die Werte von 2 mit dem Quadrat des Abstandes r von der Gefäßmitte multipliziert ($r = d + 20$). Die Zahlen von Spalte 3 bilden ein Maß für die Wirkung einzelner *Ra*-haltiger Wasserschichten von 10 cm Dicke, in Spalte 4 sind die Zahlen von 3 gruppenweise zusammengefaßt und dadurch Verhältniszahlen für die Wirkung von Wasserschichten von je $^1/_2$ m Dicke

gewonnen. Für einen 2 m dicken Wassermantel ist die Summe gebildet und davon die Prozentwirkung der einzelnen Schichten berechnet. Zum Vergleich mit dieser beobachteten Wirkung von Radium in Wasser sind in dem zweiten Teil der Tabelle Zahlen zusammengestellt, die in folgender Weise gewonnen sind: Die Wirkung

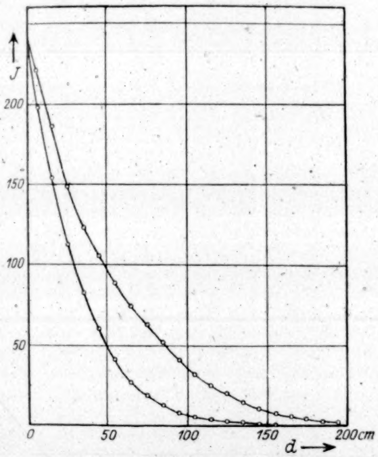


Fig. 2.

des *Ra*-Präparates, wenn es sich in Entfernung *d* unterhalb des Gefäßbodens in Luft befindet, enthält Spalte 5. Bei der Ausführung dieser Messungen war das Gefäß in einem hohen Zimmer etwa 3 m über dem Fußboden aufgehängt. In Spalte 6 sind die Zahlen von 5 mit einem Absorptionsfaktor multipliziert. Für μ ist der Wert 0,040 cm^{-1} eingesetzt, den man als Gesamtabsorptionskoeffizient in Wasser für γ-Strahlen von *RaC* aus den Angaben der Literatur als richtig annehmen kann. Die Zahlen 6 müßten für die Ionisation beobachtet werden, wenn sich das Radium im Abstande *d* vom Boden des Gefäßes innerhalb einer Wasserkugel vom Radius *d*, die also das Gefäß gerade berührt, befinden würde und dieses Wasser reine Absorption und keine Streuung zeigen würde. Da die Wasserkugel das Gefäß nur in der Mitte berührt, so ist die Absorption noch sicher zu gering angesetzt. Die Zahlen 6 erscheinen in Spalte 7 mit r^2 multipliziert, deren Zahlenwerte in Parallele zu 4 in Spalte 8 zusammengefaßt sind. Die Summen für einen 2 m dicken Wassermantel zeigen, daß die Ionisation unter dem Einfluß der Streuung von 735 auf 1232, d. h. um 497 (gleich 68 Proz.) vermehrt ist. Die absolute Vermehrung ist am stärksten für die Wasserschicht zwischen 50 und 100 cm, die relative am stärksten für die größten Abstände, wo am Schluß der Tabelle die Streustrahlung die direkte Strahlung 16 fach übertrifft. Die Zahlen der Spalten 3 und 7 sind in Fig. 2 veranschaulicht; die von den Kurven zusammen mit den Koordinatenachsen begrenzten Flächenstücke bilden ein Maß für die gesamte Ionisation mit und ohne Streuung.

Die Verhältnisse für kleine Abstände des *Ra*-Präparates werden durch Fig. 3 erläutert; hier sind direkt die für verschiedene Abstände des *Ra*-Präparates gemessenen Ionisationen aufgetragen. Die zugehörigen Messungen wurden so ausgeführt, daß das an der Zimmerdecke mit einem Rollenzug hängende Gefäß zusammen mit dem Radium auf und ab bewegt wurde und abwechselnd in Luft und in dem Wasser eines größeren Troges gemessen wurde. Es zeigte sich, daß für ganz kleine Abstände von wenigen

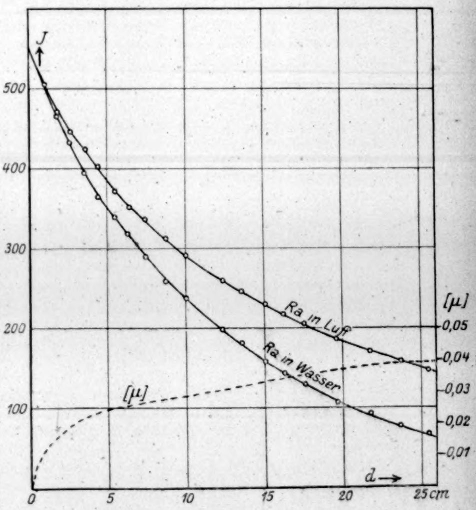


Fig. 3.

Zentimetern von der Gefäßwand kaum ein Einfluß des Wassers konstatiert werden konnte, so stark wurde die Absorption kompensiert durch die im Wasser entstehende Streustrahlung. Setzt man die Wasser- und Luftwerte in die Beziehung $I_{H_2O} = I_{\text{Luft}} \cdot e^{-\mu d}$, so kann man aus den Differenzen der Logarithmen der Luft- und Wasser-

messungen Werte für μ bestimmen. Man erhält so für

d	0	2	5	10	25 cm
μ	0	0,017	0,025	0,028	0,038

Doch ist hierbei zu berücksichtigen, daß die Ionisation eine Summenwirkung von Strahlen ist, die in verschiedenen Richtungen verschiedene Strecken im Wasser zurücklegen, und daß d nur für den Normalstrahl gilt. Für große Abstände wird dieser Einfluß immer kleiner. (μ) steigt von 0 bis zu etwa 0,040 an.

Bei der Verwertung der vorliegenden Messungen für die Beurteilung des Verhaltens einer unendlich ausgedehnten radioaktiven Wassermasse kann man im Zweifel sein, wie weit durch die Art der Versuchsanordnung das Resultat beeinträchtigt ist. Ich habe durch sehr verschieden tiefes Eintauchen des Gefäßes feststellen können, daß hierbei keine wesentliche Änderung der Strahlungsverhältnisse eintritt. Ebenso zeigten auch die Messungen in dem Wassertrog von 100 Litern gegenüber den Messungen im Schwimmbassin für den ersten Viertelmeter nur wenige Proz. Differenz. Das Schwimmbassin wird auch für die größeren Abstände im wesentlichen richtige Werte geben. Wir können also schließen, daß in einer ausgedehnten radiumhaltigen Wassermasse, die durch die γ-Strahlung bedingte Ionisation durch Streuung um etwa 70 Proz. vermehrt wird. Die Streuung stellt also bei der Beurteilung der Absorption in Wasser einen sehr zu beachtenden Faktor dar.

In der Anwendung auf die Höhenstrahlungsfrage würde aber auch die so verstärkte Wirkung des Radiumgehaltes des absorbierenden Wassers keinen ausschlaggebenden Einfluß haben, wenn die Ra-Gehaltsbestimmungen der Wassermassen sicher sind. Denn um diese Ionisierungsstärke von $1\,I\left(\frac{\text{Ionen}}{\text{ccm}\cdot\text{sec}}\right)$ in einem eingetauchten Gefäß zu erzeugen, müßte auch unter Wirkung der Streustrahlung ein Ra-Gehalt des Wassers von $6{,}0\cdot 10^{-13}\,\frac{g\,Ra}{\text{ccm}}$ vorhanden sein. Diese Zahl ergibt sich auf folgender Grundlage.

1. Bestimmung der Apparatkonstante: Im Abstand von 1,65 m von der Apparatmitte gab das Normalpräparat die Elektrometerbewegung von 14,8 Skt/Min, diesem Abstand entspricht nach der Formel $I = K\frac{m}{r^2}$ mit $K = 4{,}10^9$ die Ionisation von $138\,I$, folglich $1\,I = 0{,}107$ Skt/Min.

2. Ist Ra mit der Konzentration ϱ im Wasser verteilt, und bewirkt Ra innerhalb von Wasser in der Entfernung r die Ionisation I_{H_2O} (vgl. Tab. I, Spalte 3), so ist die Wirkung der Ra-haltigen Wassermasse gegeben durch

$$W = 4\pi\varrho\int_d^\infty r^2 I_{H_2O}\,dr.$$

Für das Integral ist die entsprechend der Tab. I, Spalte 4 berechnete Summe einzusetzen unter Berücksichtigung der Größe des Ra-Präparates.

Hieraus läßt sich dann die oben angegebene Konzentration ermitteln, die gerade die der Intensität $1\,I$ zugeordnete Elektrometerbewegung bewirkt.

Diese Konzentration entspricht einem Emanationsgehalt von 1,6 Mache-Einheiten, während die höchsten gemessenen Emanationswerte für Oberflächenwasser zu 0,3 M.E. angegeben werden[1]).

Die Ra-Gehaltsbestimmungen als gesichert angenommen, bleibt daher, um den Fehlbetrag zu decken, die Forderung der Existenz der Wirkung der Höhenstrahlung auch im Meeresniveau bestehen mit der von Hess vorgeschlagenen Modifikation[2]), daß die direkte Ionisationswirkung der Strahlung, die auch in Blei eindringt, klein ist, daß sie sich dagegen in Wasser in weichere Strahlung umsetzt. Diese Lösung des Dilemmas, die freilich sofort zu neuen experimentellen Fragestellungen Veranlassung gibt, scheint zunächst zu befriedigen. Die Sicherung der Ra-Messungen ist jedoch nicht so ganz einfach und Millikan[3]) z. B. hält aus diesem Grunde seine Beobachtungen in Pasadena nicht für einwandfrei. Diese Kontrollmessungen, die, wie Millikan in seinem Vortrage angibt, bei den jetzt vorliegenden neuen Beobachtungen mit Sorgfalt durchgeführt sind, harren noch der Publikation.

Der Ra-Gehalt des Wassers ist stets nach der Emanationsmethode bestimmt worden, bei der Frage der durchdringenden Strahlung handelt es sich um den γ-Strahleneffekt; eine Bestimmung des Ra-Gehaltes von Wasser nach der γ-Strahlenmethode würde mit meiner Höhenstrahlungsanordnung durchführbar und in Parallele mit Emanationsmessungen von Bedeutung sein. Ist die γ-Strahlenaktivität des normalen Wassers im Meeresniveau überwiegend veranlaßt durch Höhenstrahlung, im Sinne der Hess-Millikanschen Hypothese von dieser erregt, so muß sich bei Abdeckung eines Wasserquantums gegen Höhenstrahlungswirkung durch ein Bleidach eine Abnahme der γ-Strahlenaktivität nachweisen lassen. Da γ-Strahlung im Wasser vorwiegend aus der ersten $^1/_4$ m-Schicht

1) Vgl. Meyer-Schweidler, Radioaktivität 451, 1916.
2) F. V. Hess, Physik. Zeitschr. **27**, 159, 1926.
3) R. Millikan, Proc. Nat. Acad. of Science 12, 48, 1926.

kommt, so ist dieser Versuch mit einigen Tonnen Blei durchaus ausführbar; dabei müßte dann auch der Absorptionskoeffizient der Höhenstrahlung in Blei zu ermitteln sein, das Wasser spielt dabei die Rolle eines Strahlentransformators.

Nach den Erfahrungen im Meeresniveau, daß hier der direkte Höhenstrahlungseffekt etwa nur 0,1 *I* beträgt, kann eine genauere Untersuchung der Strahlung nur in großen Höhen vorgenommen werden. Die Messungen, die Millikan im vergangenen Sommer mit einem Stabe von Mitarbeitern im amerikanischen Hochgebirge ausgeführt hat, haben ihn, der noch vor $1^1/_2$ Jahren die Strahlung durch die Umgebung bedingt sah[1], zu den Anschauungen geführt, die von Hess, Kolhörster, Gockel und anderen entwickelt und geprüft worden sind. Sein Absorptionskoeffizient in Wasser ist fast identisch mit dem Ergebnis der Kolhörsterschen Messungen auf dem Jungfraujoch. Neu ist wesentlich nur die Betonung, daß die primäre harte Strahlung sekundär normale γ-Strahlung auslöst, ein Gedanke, der sich schon in den Arbeiten von Hess in den ersten Stadien der ganzen Ideenentwicklung findet, aber in seinen Konsequenzen damals noch nicht genügend herausgearbeitet war, und der jetzt auch von Hess[2]) für die Erklärung des verschiedenen Verhaltens von Wasser und Blei in den Vordergrund gestellt wird.

Meine Messungen über die Streustrahlung im Wasser lagen bereits vor, als ich durch freundliches Entgegenkommen der Redaktion der Physik. Zeitschr. den Korrekturabzug der Arbeit[3]) von Hess erhielt. Das Experiment, der beste Schiedsrichter, entscheidet, daß mein Hinweis auf die Streuabsorption in Wasser und Luft nicht unberechtigt war und daß ein erheblicher bisher nicht in Rechnung gesetzter Effekt hier vorliegt, daß aber seine Größe nicht ausreicht, um die Kluft zwischen dem emanationsmäßigen *Ra*-Gehalt und der Strahlungsintensität in Wasser zu überbrücken.

Ich möchte aber im Zusammenhang mit der Hessschen Arbeit betonen, daß der eventuelle *Ra*-Gehalt der Umgebung eine viel wichtigere Rolle spielt bei Absorptionsmessungen in Wasser durch Versenken der Apparatur in einen See, weil hier bei jeder neuen Messung andere Wasserschichten an den Apparat herangebracht werden, die durch ihren größeren oder kleineren *Ra*-Gehalt die Ionisation im Gefäß verändern können, wie ich dies schon in meinem Vortrage ausführte. Bei meinen Bleimessungen dagegen bleibt der Innenpanzer von 12 cm stets stehen, der *Ra*-Gehalt dieses Innenpanzers bedingt die Restionisation, kann hieraus berechnet werden und gibt einen konstanten Anteil. Die äußeren Panzerteile, die herumgebracht waren, um die Höhenstrahlung zu absorbieren, tatsächlich aber keine wesentliche Änderung gaben, können durch ihren *Ra*-Gehalt die Anordnung nicht beeinflussen, da die *Ra*-Strahlung nur zu ganz minimalen Mengen durch den 12-cm-Panzer hindurchdringt. Der *Ra*-Gehalt der Außenteile hätte wesentlich größer sein können, ohne irgendeinen Einfluß auszuüben, in Wirklichkeit waren Bleimengen gleicher Herkunft beliebig für die Panzerung verwandt, so daß die Nichtabnahme der Strahlung durch die Panzerung auf keine Weise durch *Ra*-Gehalt der Panzerung erklärt werden kann. Man müßte kurz gesagt „Höhenstrahlungs-Substanz" von geeigneter Konzentration im Panzerungsblei annehmen, die so durch ihre durchdringende Strahlung gerade die absorbierte Menge durch Emission ersetzt, um das Konstantbleiben der Strahlungsintensität trotz Panzerung zu erklären. Ich halte also meine Bleiabsorptionsmessungen für absolut zuverlässig.

Hess hält ferner unter Hinweis auf eigene, freilich nicht auf Wasser bezügliche Versuche die Bedenken, welche ich „gegen die übliche Berechnungsweise der ionisierenden Wirkung einer gleichmäßig in einem absorbierenden Medium verteilten radioaktiven Substanz aus ihrer Konzentration, der Eveschen Zahl und dem Absorptionskoeffizienten vorgebracht habe, für praktisch nicht zutreffend".

Dem ist gegenüber zu stellen, daß nach dem experimentellen Befund einer Abweichung von 70 Proz. der Einwand doch nicht so unberechtigt war.

Weiter bemerkt Hess, daß „meine Auffassung nicht erklären kann, warum die durchdringende Strahlung bei zunehmender Erhöhung über dem Erdboden erst abnimmt, von 2 km merklich, von 4 km sehr stark zunimmt" und daß „meine Auffassung, auch wenn sie zutreffen würde, kein Argument gegen die Existenz der Höhenstrahlung bilde, sondern nur die experimentelle Bestimmung ihres Absorptionskoeffizienten unsicher erscheinen lasse".

Hierzu ist zu erwidern: Ich habe in meinem Vortrage vermieden irgend etwas über die Vorgänge in großer Höhe zu äußern, ich habe mich auf eine sorgfältige Spezialmessung im Meeresniveau beschränkt und daraus Schlüsse auf das Absorptionsvermögen gezogen. Dieser Absorptionskoeffizient spielt freilich eine entscheidende Rolle für die Beurteilung des Charakters der Höhenstrahlung. Ist das anormal hohe Durchdringungsvermögen experimentell völlig ge-

1) R. Millikan, Physic. Rev. **23**, 778, 1924.
2) l. c.
3) Phys. Zeitschr. **27**, 159, 1926.

sichert, dann tritt die Strahlung damit aus dem Rahmen der gewöhnlichen Radioaktivität heraus; alle Erklärungsversuche über ihren Ursprung, die auf kosmischen radioaktiven Staub und ähnliches zurückgreifen, sind dann hinfällig, die Strahlung stellt ein Novum dar. Meine Messungen mit Blei zeigten in Übereinstimmung mit den älteren Millikanschen Beobachtungen das starke Überwiegen weicher Strahlung. Führen nun die neuen Millikanschen Messungen unter Berücksichtigung aller Fehlerquellen bei genauer experimenteller Kontrolle der normalen Radioaktivität zwingend zu der Annahme einer außerterrestrischen Quelle einer Strahlung, die sich beim Auftreffen auf leichte Elemente in Strahlungen ähnlich der normalen γ-Strahlung umwandelt, beim Auftreffen auf schwere Elemente absorbiert wird, wodurch also gewissermaßen leichten Elementen eine Zusatzaktivität erteilt wird, so ist damit doch eine sehr wesentliche Verschiebung der ganzen Grundlagen der Höhenstrahlungsforschung eingetreten. Es wird weiterer experimenteller Forschung, die freilich nicht unbeträchtliche Mittel aufwenden muß, bedürfen, um in allen diesen Fragen sichere Klärung zu erzielen.

Am Schluß seiner Arbeit schlägt Hess für die „Höhenstrahlung" die internationale Bezeichnung „Ultra-γ-Strahlung" vor unter dem Vorbehalt, daß die Strahlung wirklich die Natur einer γ-Strahlung hat. Myssowsky u. Tuwim[1]) sprechen ebenfalls von der Möglichkeit, daß es sich etwa um schnell bewegte (Swannsche) Elektronen handeln könnte, und erwähnen hierüber in Aussicht genommene Versuche.

Auch ich hatte die Deutung der besonderen Natur der Höhenstrahlung durch schnelle Elektronen für einen möglichen Ausweg gehalten, als mir meine Messungen der Streustrahlung in Wasser zeigten, daß der Effekt nicht ausreicht, um die Verschiedenheit zu erklären, und habe folgenden Versuch ausgeführt, der eine wesentliche Verschärfung der Schweidlerschen[2]) Versuchsanordnung darstellt. In ein gut evakuiertes Messinggefäß wurde ein zylindrischer Bleiklotz von 9 cm Durchmesser und 8 cm Höhe auf Messingfüße mit Bernsteinspitzen isoliert aufgesetzt und mit meinem Elektrometer mit Kompensationseinrichtung verbunden. Nachdem der anfänglich relativ hohe Isolatorenstrom — Ausgleich elektrischer Ladungen innerhalb des Bernsteins, die von der Formgebung der Isolatoren herrühren — im Verlauf einiger Tage ziemlich abgeklungen war, wurde die Elektrometerbewegung registriert, indem abwechselnd das Gefäß mit 20 cm Blei außen zugedeckt war und ohne Bleiabdeckung. Es wurde keine Änderung des Stromes wahrgenommen, die größer war als $8\,\frac{EQ}{\text{sec}}$, auf den cm² Oberfläche des Bleiklotzes bezogen $0{,}12\,\frac{EQ}{\text{cm}^2\,\text{sec}}$. Die Annahme Swannscher Elektronen, die etwa das Durchdringungsvermögen der Höhenstrahlung hätten, wäre damit in gewisse Grenzen der Nachweisbarkeit eingeschlossen. Ich plane jedoch die Messungen noch mit einem besseren Vakuum fortzusetzen.

Haben die Elektronen freilich eine wesentlich höhere Durchschlagskraft — und diese Möglichkeit diskutiert Schweidler auch (l. c.) — dann mußte der Versuch negativ ausfallen, dann wäre aber kaum ein Zusammenhang mit der Höhenstrahlung zu konstruieren.

Běhounek meint am Schluß seiner Arbeit, es wäre gut, mit meiner empfindlichen Apparatur Messungen in größerer Höhe zu machen. Ich stimme dem zu; es handelt sich wesentlich um eine Frage der verfügbaren Mittel. Auch Millikan hat noch keine Richtungs- und Schwankungseffekte nachweisen können. Zur Untersuchung derartiger Richtungseffekte war meine Bleipanzerung im vergangenen Jahr beschafft. Bewährt sich die Hypothese der Umsetzung: Ultra-γ-Strahlung → γ-Strahlung in Wasser, so wäre eine Wassermasse, die an den Seiten durch genügend dicke Bleiwände gegen die harte Strahlung geschützt wäre, ein brauchbares Versuchsobjekt, um Richtung und Herkunft der Strahlung zu studieren. Vielleicht aber kommen die europäischen Versuche schon zu spät, denn das Millikansche Institut ist seit einem halben Jahr im Besitz meiner Elektrometeranordnung. Bei der großen allgemeinen Bedeutung der Frage — die Ideengänge von Nernst werden auch von Millikan aufgenommen — wäre aber auch auf die Gefahr von Parallelversuchen hin die Fortsetzung der Messungen in dem skizzierten Sinne von Bedeutung.

Zusammenfassung.

1. Beobachtungen über den Durchgang von γ-Strahlen von *RaC* durch ausgedehnte Wassermassen ergeben, daß bei Abständen oberhalb eines Meters die gestreute Intensität die Intensität des direkten Strahles um ein Vielfaches übertrifft, daß der Gesamteffekt der Streuung aber nur eine Steigerung der Ionisierung um etwa 70 Proz. bedingt.

2. Sind die *Ra*-Gehaltsbestimmungen des Wassers richtig, so muß zur Erklärung des

1) Myssowsky u. Tuwim, l. c.

2) E. Schweidler, Wien. Akad. Ber. Abt. IIa, **127**, 1, 1918.

hohen Wertes der Strahlungsintensität im Wasser auch im Tieflande eine besondere Strahlungsquelle herangezogen werden.

3. Die Vorstellung von Hess und Millikan, daß die Ionisation durch sekundäre γ-Strahlen bedingt ist, die aus der Ultra-γ-Strahlung durch Comptonprozesse entsteht, scheint eine Erklärung für die Verschiedenheit der Absorption in Wasser und Blei zu geben. Die Annahme wird weiter experimentell zu prüfen sein.

4. Meine Absorptionsmessungen in Blei können durch *Ra*-Gehalt des Bleis nicht beeinträchtigt sein. Daher kann die Ultra-γ-Strahlung im Meeresniveau höchstens einen direkten Effekt von 0,1 *I* auslösen.

5. Die Annahme, daß eine Elektronenstrahlung vorliegt, wird durch eine vorläufige Versuchsanordnung geprüft.

6. Es wird die Möglichkeit, durch Kombination von Wasser- und Bleiabsorption Richtungseffekte nachzuweisen, diskutiert.

Für die Beschaffung des Ionisationsschwimmgefäßes usw. wurden Mittel des Kaiser-Wilhelm-Instituts verwandt, für die dem Direktorium auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Königsberg, I. Physikalisches Institut.

(Eingegangen 23. März 1926.)

BESPRECHUNGEN.

W. Eitel, Physikalisch-chemische Mineralogie und Petrologie. Die Fortschritte in den letzten 10 Jahren. Gr.-8⁰. VIII u. 174 S. m. 54 Fig. Dresden, Th. Steinkopff. 1925. M. 8.—.

Der eigentliche Inhalt des 174 Druckseiten umfassenden, 53 figürliche Darstellungen enthaltenden Buches wird durch den Untertitel „Die Fortschritte in den letzten zehn Jahren" näher präzisiert. Das Buch verfolgt als ein Beitrag auf einem Spezialgebiet der „Naturwissenschaftlichen Reihe" den Zweck einer Sammlung der im genannten Verlag erscheinenden „Wissenschaftlichen Forschungsberichte". Unter ausgiebiger Heranziehung der ausländischen, insbesondere der amerikanischen Literatur ist hier ein ungeheueres wissenschaftliches Material nicht nur zusammengetragen und gesichtet, sondern auch in lichtvoll systematischer Anordnung zusammengeschweißt.

Es hat sich immer deutlicher gezeigt, wie die Eigenart eines ganzen geologischen Vorganges sich sehr oft bis zu den feinbaulichen Zuständen, die in den beteiligten Stoffen herrschend waren oder noch sind, zurückverfolgen läßt. Hat man doch vielfach die Entstehung und Umprägung von Gesteinen sowie die Herausbildung und Weiterentwicklung von Minerallagerstätten im engeren Sinn nur als die naturnotwendigen Begleitumstände eines einheitlichen, großen geologischen Prozesses anzusehen. Diese unitaristische Auffassung scheint mir auch in der vorliegenden Schrift, schon was die Art der Anordnung des Stoffes anlangt, zum Ausdruck gebracht zu sein. Raumgitterfragen sind allerdings meist nur kurz berührt; deren eingehende Behandlung und damit wohl auch der rein kristallographische Teil soll nach dem Vorwort einer gesonderten Berichterstattung durch Herrn E. Schiebold vorbehalten sein.

Auch ist in der vorliegenden Arbeit, entsprechend der spezifischen Forschungsrichtung des Verfassers wie auch dem Titel des Buches, das Schwergewicht auf die Ergebnisse der rein physikalisch-chemischen Forschung gelegt. Gerade um deswillen aber erweist die Arbeit sich für den, der die unmittelbare Anwendbarkeit experimentell oder statistisch abgeleiteter Prinzipien auf das Naturgeschehen im Mineralreich zum Gegenstand seiner Studien macht, ebenso bedeutungsvoll und nützlich, wie sie andererseits für denjenigen, der beim Studium erdgeschichtlicher Phänomene sich nicht direkt experimenteller Untersuchungsmethoden zu bedienen pflegt, ein sehr willkommenes und dank seiner Übersichtlichkeit fast unentbehrliches Nachschlagewerk darstellt. Ist es doch dem Verfasser gelungen, meist nur mit ein paar knappen Sätzen, zum Teil sogar auch nur mit einigen wenigen prägnanten Worten gerade das Wesentliche, mit anderen Worten das, worauf es dem suchenden Leser im Einzelfalle hauptsächlich ankommen wird, aus den jeweils angezogenen Spezialarbeiten herauszuschälen. Dabei sei allerdings betont, daß alle wichtigeren hier einschlägigen physikalisch-chemischen Gesetze und Begriffe beim Leser als bekannt vorausgesetzt werden.

Im einzelnen sei nur einiges Wenige, vielleicht besonders Aktuelle hier angeführt, so aus dem allgemeinen Teil die Prinzipien der Gleichgewichtslehre mit den grundlegenden Vorstellungen über Fluidität und Oberflächenspannung, die elektrolytische Leitfähigkeit von Silikaten und deren Schmelzen, die magmatische Differentiation, ferner die kristallographisch und petrologisch gleich wichtigen Modifikationsänderungen, die kalorischen Eigenschaften mit dem vom Verfasser häufig herangezogenen Nernstschen Wärmetheorem, die einfachen und polynären Stoffsysteme künstlicher Schmelzen nebst den hier reichlich eingeflochtenen Erfahrungen über Mischkristallbildung und ähnliche Phänomene, schließlich die geophysikalisch und lagerstättenkundlich bedeutsamen Verteilungs- und Wanderungstendenzen der magmatischen Komponenten. Im speziellen Teil nimmt die Erörterung der Kieselsäuremineralien, hauptsächlich aber der polynären Mineralien, darunter vor allem der Feldspäte nebst ihren Vertretern, naturgemäß einen breiten Raum ein, während das Verhalten der leichtflüchtigen Bestandteile im Schmelzfluß bereits unmittelbar auf das Gebiet der Petrogenese wie auch der Lagerstättenlehre im engeren Sinn hinüberleitet. Die Mineralien vorwiegend monomikter sedimentärer Gesteine wie die Karbonate und Haloidsalze erfahren hier ihre eingehende Würdigung. Von den bei der Verwitterung sich abspielenden Vorgängen und verwandten Prozessen vorwiegend kolloidchemischer Natur handelt ein reichlich zusammengetragenes Forschungsmaterial. In den Abschnitten über Gesteinsmetamorphose lenkt der Verfasser die Aufmerksamkeit unter anderem auf einige besonders auffällige, im Streit der Meinungen befindliche Er-

scheinungen und gibt in Anbetracht der das ganze Werk charakterisierenden Gedrängtheit der Darstellung ausreichende Hinweise auf die moderne Lehre des Gesteinsgefüges. Wenn unter den neueren umfassenden Arbeiten das sedimentpetrographisch sehr beachtenswerte Werk Terzaghis über „Erdbaumechanik auf bodenphysikalischer Grundlage" noch unerwähnt geblieben ist, so mag dies damit in Zusammenhang stehen, daß vom Verfasser in seinem Vorwort vom Juli 1925 das Erscheinen eines Sonderheftes über die Entwicklung der speziellen physikalisch-chemischen Petrographie im vergangenen Jahrzehnt angekündigt wird.

E. Christa.

E. Strömgren, Die Hauptprobleme der modernen Astronomie. Aus dem Schwedischen übersetzt von W. E. Bernheimer. 8⁰. 106 S. mit 31 Abbildungen. Berlin, J. Springer. 1925. M. 4.80.

Neben den verschiedenen Zweigen der Astrophysik werden auch Astrometrie und Himmelsmechanik in zwei ausführlichen Kapiteln behandelt. Gerade das letztere Kapitel gibt eine ausgezeichnete Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Probleme der Himmelsmechanik, an denen der Verf. selbst vielfach führend mitgearbeitet hat.

A. Kopff.

Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1926.

Universität Wien. **Jäger**: Wärme, 5; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. *g.* — **Meyer**: Experimentalphysik, 5, Demonstrationsergänzung, 1 *g*; Anleitung für wissenschaftliche Arbeiten, tägl.; Radioaktives Praktikum (mit Przibram), 3; Besprechungen neuerer Arbeiten, 1 *g*. — **Ehrenhaft**: Experimentalphysik II, 5; Seminar: Grundlagen der modernen Röntgentechnik, mit Demonstrationen, 1 *g*; Wissenschaftliche Arbeiten Vorgeschrittener, tägl. — **Haschek**: Physikalisches Praktikum, 6, für Vorgeschrittene, 12. — **Thirring**: Relativitätstheorie, 5. — **Kottler**: Kinetische Theorie der Materie, 5. — **Przibram**: Radioaktivität (Fortsetzung), 3. — **Haas**: Die Welt der Atome, 1. — **Hauer**: Elektromedizinische Apparate und ihre physikalischen Grundlagen, 1; Anleitung zu Arbeiten auf dem Gebiete der medizinischen Physik. — **Sirk**: Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften (Fortsetzung), 2, Übungen, 1; Vektoranalysis, 1. — **Flamm**: Elektrizität und Gravitation, 1. — **Smekal**: Molekulartheorie der Festigkeit, 3; Partielle Differentialgleichungen der Physik II, 3; Physikalisches Praktikum, 6. — **Konstantinowsky**: Neuere physikalische Untersuchungen über die Physiologie des Ohres II, 1. — **Ettenreich**: Ausgewählte Kapitel aus dem Gebiete der hochfrequenten Schwingungen, 2. — **Kirsch**: Über Atomzertrümmerung, 2. —

Technische Hochschule Wien. **Mache**: Physik, 3; Ausgewählte Kapitel der Physik, 2; Spezialvorlesungen aus Physik, 2; Physikalisches Praktikum I, 8, II, 4. — **Flamm**: Physik, 5; Elektrizität, 3. — **Aigner**: Physik, 3. — **Smekal**: Partielle Differentialgleichungen der Physik, 3; Physikalisches Praktikum 4; Molekulartheorie der Festigkeit, 3. —

Universität Würzburg. **Harms**: Einführung in die theoretische Physik, 2; Theoretische Physik IV: Thermodynamik, 3, Übungen, *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen, tägl. — **Wagner**: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Physikalisches Praktikum, 6, für Pharmazeuten und Mediziner, 3; Praktikum für Fortgeschrittene, halbtägig; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, ganztägig. — **Glaser**: Technische Physik: Metallographie, 4, Übungen, 3; Relativitätstheorie, 1 *g*; Anleitung zur Ausführung selbständiger Arbeiten, tägl.; Besprechung aus physikalischen Sondergebieten, sowie Exkursionen. —

Universität Zürich. **E. Meyer**: Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 5, Ergänzungen, 1; Seminar (mit Bär), 2 *g*; Physikalisches Kolloquium (mit Schrödinger), 2 *g*; Physikalisches Praktikum, für Anfänger, $3^1/_2$, für Vorgerücktere, halbtägig; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Schrödinger**; Theorie der Elektrizität: Nichtstationäre Felder und Elektronentheorie, 5, Proseminar, 1; Seminar für theoretische Physik, 14tägig, 2; Ausgewählte Kapitel der Atomtheorie, 2. — **Ratnowsky**: Philosophische Grundlagen der exakten Naturwissenschaft, 1. — **Bär**: Elektrizitätsleitung in Gasen 1; Radiologisches Praktikum, 4. —

Technische Hochschule Zürich. **Debye**: Physik: Thermodynamik, Optik, 4, Repetitorium, 1; Quantentheorie der Serienspektren, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12, 24; Physikalisches Praktikum, für Anfänger (mit Scherrer und Tank), 4, 6, 8; Physikalisches Kolloquium (mit Scherrer und Tank), 2. — **Scherrer**: Experimentalphysik I, 4, Repetitorium, 1; Röntgenstrahlen, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12, 24. — **Tank**: Physik II, 3, Übungen, 2; Optik, 2; Ausgewählte Kapitel der praktischen Physik, 2; Wissenschaftliche Arbeiten in Physik, 8, 12, 24. — **Amberg**: Didaktik des mathematischen und naturwissenschaftlichen Unterrichts auf der Mittelschule, 2. — **Dällenbach**: Die Grundlagen der Vakuumtechnik, 1 *g*. — **Hückel**: Adsorptionserscheinungen, 2. — **Kienast**: Potentialtheorie, 2. — **de Quervain**: Ausgewählte Kapitel der Geophysik: Seismologie, 1. —

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Universität Rostock Dr. H. Ulich für physikalische Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent für Physik an der Universität Königsberg Dr. Erich Kretschmann zum a. o. Professor ebenda, der Professor an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. K. Hugo Bauer zum ord. Professor für pharmazeutische Chemie an der Universität Leipzig, Dr. Ing. Erwin Marx in Hermsdorf zum ord. Professor der theoretischen Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Braunschweig, der Privatdozent an der Universität München Professor Dr. Eduard Rüchardt zum a. o. Professor für Experimentalphysik (als Nachfolger von L. Graetz) mit Lehrauftrag für höhere Ergänzungen zur Experimentalphysik mit besonderer Berücksichtigung der neu erschlossenen Gebiete, der Privatdozent für Astronomie an der Universität München a. o. Professor Dr. Ernst Zinner zum Direktor der Remeis-Sternwarte in Bamberg, der Privatdozent an der Universität München Dr. Hans Heinrich Schlubach zum a. o. Professor für organische Chemie an der Universität Hamburg, der ord. Professor an der Universität Berlin und Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Chemie in Berlin-Dahlem Dr. Alfred Stock zum ord. Professor der Chemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe, der Dozent für chemische Warenkunde an der Technischen Hochschule München Dr. Otto Lange zum Geschäftsführer der Kurt-Goldschmidt-Stelle für Chemie und Wirtschaft in Berlin.

Gestorben: Der ord. Professor der anorganischen Chemie der Technischen Hochschule München Geh. Hofrat Dr. Karl Theodor Lintner.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.